



2011年 8月

博士學位論文

# 란탄수산화물과 수산화아파타이트를 이용한 음용수 중 불소제거 특성

## 朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金正換

# 란탄수산화물과 수산화아파타이트를 이용한 음용수 중 불소제거 특성

Removal Properties of Fluoride from Potable Water by Lanthanum Hydroxide and Hydroxyapatite

## 2011年 8月 25日

## 朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金正換

# 란탄수산화물과 수산화아파타이트를 이용한 음용수 중 불소제거 특성

## 指導教授 鄭 京 勳

이 論文을 工學博士 學位申請 論文으로 제출함

2011 年 4 月 日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

金正換

## 金正換의 博士學位論文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	朴	天 永	印
委	員	光州廣域市 保健環境研究院 部長	白	桂 辰	印
委	員	朝鮮大學校 教授	鄭	京 勳	印

### 2011 年 6月

## 朝鮮大學校 大學院

목	차	

List of Tables i
List of Figuresiii
Abstractix
I.서론1
II. 이론적 배경
1. 흡착의 개요 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
1) 흡착의 역사
2) 흡착의 원리
3) 흡착제
2. 흡착평형
1) 흡착평형이론9
2) 흡착등온식
<b>3. 흡착속도</b> ····································
1) 반응모델
2) 확산모델
ᄻᄛᅕᅅᆝᆸᆸᅚ
l) Dubinin-Radushkevich 읍작등본적 ····································
2) Temkin 흡작등온식18
3) 열역학 상수
4) 활성화에너지

Ⅲ. 실험재료 및 방법
1. 실험재료 ~~~~~21
1) 흡착제
2) 시약21
2. 실험방법 ~~~~~21
1) 흡착실험
2) 재생실험
3. 분석방법22
1) 흡착제의 물성분석
2) 화학분석
Ⅳ. 결과 및 고찰
1. 흡착제의 물리적 특성 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성
<b>2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성</b> ~~~~~27 1) 매 영향 ~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~~
<b>2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성</b>
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성 ······27   27     1) 머 영향 ······27   27     2) 흡착평형 ······31   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성 ······83
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) pH 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) pH 영향   83     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) 머 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) 머 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) 머 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) 머 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   88
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) 머 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) 머 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   86     4) 흡착속도   95
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) 머 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) 머 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   86     4) 흡착속도   95     5) 확산모델   96
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) pH 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) pH 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   86     4) 흡착속도   96     5) 확산모델   96     6) 흡착 열역학   100
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) 머 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) 머 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   86     4) 흡착속도   96     5) 확산모델   96     6) 흡착 열역학   100     7) 탈착실험   103
2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성   27     1) pH 영향   27     2) 흡착평형   31     3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성   83     1) pH 영향   83     2) 공존 음이온의 영향   87     3) 흡착등온   86     4) 흡착속도   96     5) 확산모델   96     6) 흡착 열역학   100     7) 탈착실험   103

## List of Tables

Table 2-1.	Comparison of physical and chemical adsorption5
Table 4-1.	Linear forms of Langmuir isotherm model
Table 4-2.	Langmuir isotherm parameters determined with
	equilibrium
Table 4-3.	Fruendlich isotherm parameters determined with
	equilibrium data obtained at various initial fluoride
	concentrations and constant dosage of sorbent
Table 4-4.	Langmuir isotherm parameters determined with
	equilibrium data obtained at various dosages of sorbent
	and constant initial fluoride concentration45
Table 4-5.	Fruendlich isotherm parameters determined with
	equilibrium data obtained at various dosages of sorbent
	and constant initial fluoride concentration
Table 4-6.	Pseudo-first-order kinetic parameters for fluoride
	sorption on lanthamum hydroxide
Table 4-7.	Linear forms of the pseudo-second-order kinetic
	model
Table 4-8.	Pseudo-second-order kinetic parameters for fluoride
	sorption on lanthamum hydroxide63
Table 4-9.	Intraparticle diffusion model parameters69
Table 4-10	. Dubinin-Radushkevich isotherm parameters determined
	with equilibrium data obtained at various initial fluoride
	concentrations and constant dosage of sorbent72
Table 4-11	. Dubinin-Radushkevich isotherm parameters determined
	with equilibrium data obtained at various dosages
	of sorbent and constant initial fluoride concentration72
Table 4-12	. Thermodynamic parameters for sorption of fluoride on
	lanthanum hydroxide76

Table 4-13.	Activation energies for sorption of fluoride on	
	lanthanum hydroxide	··78
Table 4-14.	Langmuir and Fruendlich isotherm parameters for	
	fluoride sorption on hydroxyapatite	89
Table 4-15.	First- and second-order kinetic parameters for	
	fluoride sorption on hydroxyapatite	97
Table 4-16.	Intraparticle diffusion model parameters for fluoride	
	sorption on hydroxyapatite	.98

## List of Figures

Fig.	4-1. XRD patterns of lanthanum hydroxide and hydroxyapatite. $\cdot$	23
Fig.	4-2. SEM images of (a) lanthanum hydroxide and (b)	
	hydroxyapatite ·····	24
Fig.	4-3. Particle distributions of (a) lanthanum hyroxide and (b)	
	hydroxyapatite	······25
Fig.	4-4. Effect of pH on the surface charge of lanthanum	
	hydroxide and hydroxyapatite	······26
Fig.	4-5. Effect of pH on the defluoridation capacity of lanthanum	
	hydroxide ·····	28
Fig.	4-6. XRD patterns of lanthanum hydroxide before and after	
	fluoride sorption.	29
Fig.	4-7. SEM images of lanthanum hydroxide (a) before and	
	(b) after fluoride sorption	
Fig.	4-8. Adsorption isotherms of fluoride on lanthanum	
	hydroxide at various fluoride concentrations and	
	constant dosage of sorbent	
Fig.	4-9. Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on	
	lanthanum hydroxide at various fluoride concentrations	
	and constant dosage of sorbent	
Fig.	4-10. Freundlich isotherm plot of fluoride sorption	
	on lanthanum hydroxide at various fluoride concentrations	5
	and constant dosage of sorbent	
Fig.	4-11. Radlich-Paterson isotherm plot of fluoride sorption	
	on lanthanum hydroxide at pHeq>10	
Fig.	4-12. Effect of sorbent dose on the defluoridation of	
	lanthanum hydroxide, (a) equilibrium concentration	
	and (b) defluoridation capacity	41
Fig.	4-13. Variation of pH depending on different dosage of	

		lanthanum hydroxide ······42
Fig.	4-14.	Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide at various dosages of sorbent
		and constant initial fluoride concentration
Fig.	4-15.	Freundlich isotherm plots of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide at various dosages of sorbent
		and constant initial fluoride concentration
Fig.	4-16.	Kinetic plots of fluoride sorption on lanthanum
		hydroxide at 25°C48
Fig.	4-17.	Effect of initial concentration to sorption rate of
		fluoride on lanthanum hydroxide
Fig.	4-18.	Effect of initial concentration to sorption rate of
		fluoride on lanthanum hydroxide(45°C)50
Fig.	4-19.	Adsorption amounts of fluoride on lanthanum
		hydroxide according to contact time and temperature
		of adsorbate51
Fig.	4-20.	Adsorption amounts of fluoride on lanthanum
		hydroxide according to contact time and temperature
		of adsorbate52
Fig.	4-21.	Adsorption amounts of fluoride on lanthanum
		hydroxide according to contact time and temperature
	(	of adsorbate53
Fig.	4-22.	Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by
		lanthanum hydroxide55
Fig.	4-23.	Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by
		lanthanum hydroxide56
Fig.	4-24.	Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by
		lanthanum hydroxide
Fig.	4-25.	Pseudo-second-order kinetic fits of fluoride by
		lanthanum hydroxide61
Fig.	4-26.	Pseudo-second-order kinetic fits of fluoride by

		lanthanum hydroxide62
Fig.	4-27.	Pseudo-second-order kinetic fits of fluoride by
		lanthanum hydroxide63
Fig.	4-28.	Intraparticle diffusion plots of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide66
Fig.	4-29.	Intraparticle diffusion plots of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide67
Fig.	4-30.	Intraparticle diffusion plots of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide68
Fig.	4-31.	Dubinin-Radushkevich isotherm plots determined with
		equilibrium data obtained at various initial fluoride
		concentrations and constant dosage of sorbent71
Fig.	4-32.	Dubinin-Radushkevich isotherm plots determined with
		equilibrium data obtained at various dosages of sorbent
		and constant initial fluoride concentration73
Fig.	4-33.	Thermodynamic plots for sorption of fluoride on
		lanthanum hydroxide75
Fig.	4-34.	Arrhenius plot for fluoride sorption on lanthanum
		hydroxide
Fig.	4-35.	Effect of competing anions on the defluoridation
		capacity of lanthanum hydroxide
Fig.	4-36.	Desorption efficiency of fluoride from fluoride-loaded
		lanthanum hydroxide with concentration of NaOH81
Fig.	4-37.	Regeneration efficiency of lanthanum hydroxide
		by 1N NaOH washing
Fig.	4-38.	Effect of pH on the defluoridation capacity of
		hydroxyapatite
Fig.	4-39.	XRD patterns of hydroxyapatite before and after
		fluoride sorption85
Fig.	4-40.	SEM images of hydroxyapatite (a) before and
		(b) after fluoride sorption

Fig.	4-41.	Effect of competing anions on the defluoridation
		capacity of hydroxyapatite
Fig.	4-42.	Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on
		hydroxyapatite90
Fig.	4-43.	Freundlich isotherm plot of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide
Fig.	4-44.	D-R isotherm plot of fluoride sorption on
		lanthanum hydroxide
Fig.	4-45.	Plots of sorbed fluoride versus extracted ions from
		hydroxyapatite94
Fig.	4-46.	Pseudo-first-order kinetic plots for fluoride sorption
		on hydroxyapatite96
Fig.	4-47.	Pseudo-second-order kinetic plots for fluoride sorption
		on hydroxyapatite97
Fig.	4-48.	Intraparticle diffusion plots for fluoride sorption
		on hydroxyapatite99
Fig.	4-49.	Plot of In Kc versus 1/T for fluoride sorption on
		hydroxyapatite101
Fig.	4-50.	Arrhenius plot for fluoride sorption on hydroxyapatite102
Fig.	4-51.	Desorption efficiency of fluoride from fluoride-loaded
		hydroxyapatite with concentration of NaOH103

### Abstract

## Removal properties of fluoride from potable water by lanthanum hydroxide and hydroxyapatite

By Kim Jung Hwan Advisor : Prof. Cheong Kyung-Hoon, Ph. D. Department of Environmental Engineering Graduate School of Chosun University

This research was undertaken to evaluate the feasibility of lanthanum hydroxide and hydroxyapatite(HAp) for fluoride removal from aqueous solutions. A batch sorption experiments were conducted to study the influence of various factors such as pH, presence of competing anions, contact time, initial fluoride concentration and temperature on the sorption of fluoride on lanthanum hydroxide.

The optimum fluoride removal was observed in the pHeq $\leq$ 7.5. The presence of competing anions showed no adverse effect on fluoride removal. The equilibrium data reasonably fitted the Langmuir isotherm model, and the maximum monolayer sorption capacity was found to be 242.2 mg/g at pHeq $\leq$ 7.5 and 24.8 mg/g at pHeq>10.0. The pseudo-second-order kinetic model described well the kinetic data, and resulted in the activation energy of 53.4-68.8 kJ/mol. It was suggested that the overall rate of fluoride sorption is likely to be controlled by the chemical process.

Thermodynamic parameters such as  $\Delta$ Go,  $\Delta$ Ho and  $\Delta$ So indicated that the nature of fluoride sorption is spontaneous and endothermic. The used lanthanum hydroxide could be regenerated by washing with NaOH solution. Results

from this study demonstrate the potential usability of lanthanum hydroxide as a good fluoride selective sorbent.

A batch sorption experiments were conducted to study the influence of various factors such as pH, presence of competing anions, contact time, initial fluoride concentration and temperature on the defluoridation by HAp. The equilibrium data reasonably fitted Langmuir and Fruendlich isotherm models. The maximum monolayer sorption capacity was found to be 27.93 mg/g at pHeq 6.5–7.0. The defluoridation capacity increased with decreasing pH of solution.

The presence of competing anions showed no significant effect on defluoridation except for HCO3-. The pseudo-second-order kinetic model described well the kinetic data. The sorption energy and activation energy for defluoridation by HAp were found to be 13.62 kJ/mol and 8.60 kJ/mol, respectively, indicating that sorption is governed by ion-exchange/ chemisorption mechanism. Thermodynamic parameters such as  $\Delta$ Go,  $\Delta$ Ho and  $\Delta$ So indicated that the nature of fluoride sorption is spontaneous and endothermic. The used HAp could be regenerated by washing with NaOH

solution.

### Ⅰ. 서 론

환경 중에 존재하는 불소(F)는 지각내의 자연기원과 각종 산업활동, 특히 반도 체, 도금, 알루미늄, 유리, 세라믹과 비료산업 등의 인위기원으로부터 유래한다<sup>1)</sup>. 이들 산업체에서 배출되는 폐수는 자연수보다 훨씬 높은 불소를 함유하고 있어 적 정한 처리없이 방류될 경우 지표수 및 지하수의 불소오염원이 되고 있다. 또한 대 수층을 구성하는 암석의 종류에 따라 지하수의 불소농도는 다양한 값을 가지며, 그 농도가 오염수준을 초과하는 경우도 있다. 일반적으로 음용수에서 불소의 적정 농도는 1.0~1.5 mg/L로 규정하고 있으며<sup>2)</sup>, 최근 미국 EPA는 폐수처리장의 방류수 수질기준으로 불소농도를 4 mg/L 이내로 규정하였다<sup>3)</sup>. 음용수 중에 불소의 농도가 높을 경우 불소침착증을 유발하며 심할 경우 심각한 신경장애 등을 유발하는 것으 로 알려져 있다<sup>4.5)</sup>.

현재 불소제거방법으로는 화학적침전법<sup>4)</sup>, 이온교환법<sup>5)</sup>, 흡착법<sup>6)</sup>, 역삼투법<sup>7)</sup>, 전기투석법<sup>8)</sup> 등 다양한 처리방법이 제시되어있다. 그러나 이들 처리방법의 대부분 은 높은 운전비용과 유지비용, 낮은 제거효율 및 선택성의 결여, 이차오염과 복잡 한 공정 등 다양한 문제점을 안고 있다. 이들 방법 중에서 흡착법은 비용, 선택성 및 운전의 단순성 측면에서 볼 때 가장 효율적인 불소제거방법으로 간주되고 있 다. 이에 따라 활성알루미나<sup>8)</sup>, 활성탄<sup>9)</sup>, 이온교환수지<sup>10)</sup>, 점토 등 다양한 지각물 질<sup>11-14)</sup>들이 불소를 제거하기 위한 흡착제로 검토되었다.

최근 다공성 흡착제 또는 지지체에 희토류 원소를 결합시킬 경우 불소의 흡착 능은 물론 선택성을 효율적으로 개선할 수 있음이 밝혀지고 있다. 예를 들어, 란 탄-실리카겔<sup>15)</sup> 란탄-알루미나, 이트륨-알루미나<sup>15)</sup>, 란탄-킬레이트 수지<sup>16)</sup>, 란탄-섬 유<sup>17)</sup>, 네오듐-키토산과 란탄-키토산18,19) 등이 수용액에서 불소를 제거하는데 매 우 긍정적인 결과를 보여주고 있다. 이는 기존 흡착제와 결합된 이들 회토류 원소 들이 불소와의 친화력을 높여주었기 때문으로 평가되고 있다.

수산화아파타이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)는 메탄산화, 알코올분해, 벤젠의 페놀전환 등 다양한 반응을 위한 촉매로 활용되고 있어 공업적으로 많은 주목을 받고 있다 <sup>20,21)</sup>. 더 나아가 수산화아파타이트는 단백질의 분리를 위한 흡착제<sup>22,23)</sup> 또는 금속 양이온 제거를 위한 이온교환체<sup>21,24)</sup> 등으로도 폭넓게 활용되고 있다. 일반적으로 수산화아파타이트를 구성하고 있는 Ca<sup>2+</sup>,PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>및 OH<sup>-</sup>이온은 각각 다양한 이온들과 치환할 수 있는 것으로 알려져 있다. 즉, Ca<sup>2+</sup>는 Na<sup>+</sup>,K<sup>+</sup>,Mg<sup>2+</sup>또는 Sr<sup>2+</sup>와 같은 금속 양이온들과, PO4<sup>3-</sup>는 CO3<sup>2-</sup>,SO4<sup>2-</sup>및 SIO4<sup>4-</sup>와, OHT는 FT,CT또는 CO3<sup>2-</sup>와 각각 치환할 수 있다<sup>25)</sup>. 특히 OHT를 FT로 치환한 불소아파타이트는 치약 등으로 폭넓게 이용하고 있는데 반해 수산화아파타이트를 이용하여 음용수나 산업폐수 중의 불소이온을 제 거하기 위한 연구는 매우 드물다. 최근 Sairam Sundaram 등<sup>26)</sup>은 수산화아파타이트 의 불소제거능을 평가한 바 있으나 단순히 실험결과를 흡착모델에 적용하고 수산 화아파타이트가 지하수 중의 불소를 제거하기 위한 저비용, 고효율 이온교환체로 활용될 수 있다고 주장하였다.

본 연구의 목적은 란탄수산화물과 수산화아파타이트의 불소제거 특성 및 메커 니즘을 규명하는데 있다. 이를 위해 본 연구에서는 란탄수산화물과 수산화아파타 이트를 대상으로 초기농도, 접촉시간, 온도, pH 및 공존음이온 등 다양한 조건에 서 불소이온에 대한 회분식 흡착실험을 수행하였다. 그 결과를 다양한 흡착등온식 과 흡착속도식에 적용하여 흡착메커니즘을 규명하였다. 또한 불소 흡착제로서 란 탄수산화물과 수산화아파타이트의 반복사용 가능성을 검토하기 위해 탈착실험을 수행하였다.

### Ⅱ. 이론적 배경

#### 1. 흡착의 개요

#### 1) 흡착의 역사

흡착을 인류의 문명에 도입한 시기는 기원전 1550년경 Ebers Papyrus에 기록된 목탄의 의학적 이용이 최초의 기록으로 알려져 있으나, 체계적인 지식과 기록이 없을 뿐 거의 인류의 기원과 같이 한다고 본다. 목탄을 이용하여 물을 정제한 기 록은 기원전 200년경 Sanskrit 사본에 나타나 있으며, 과학적으로 흡착현상을 규 명한 것은 1770년대 Scheele, Fontana 등이다<sup>27)</sup>.

흡착(adsorption)이라는 용어는 1881년 Kayser에 의해서 처음 도입되어 흡수 (absorption)와는 구별해서 고체의 자유표면에 기체가 응축(condensation)하는 것 도 포함하고 있다.

흡착제의 초기 응용은 기상보다도 용액처리에 기울어 1785년 Lowitz는 착색물질 이 유기질 물질이면 목탄을 사용해서 각종 용액에서 이것을 효과적으로 제거할 수 있다는 것을 발견하였고, 1793년 Kehls는 탄화한 식물성 섬유는 용액의 탈색, 탈 취에 효과적이라고 언급하였다. 영국의 제당공장에서는 탈색용으로 목탄이 사용되 기 시작하였고, 이어서 1828년에 Dumout가 처음으로 입상 골탄을 당액의 정제에 사용하였다.

각종 탄소가 오래 전부터 의약용으로 제공되기도 하였는데, Kehls는 괴담성 궤양에 대해서 악취를 제거하기 위한 외부용으로 효과적이라고 보고하였다. 1854년 Stenhouse 는 병원에서 병원균, 특히 콜레라균을 예방하기 위해서 입상목탄을 이용한 마스크를 처음 만든 것이 가스마스크의 최초가 되었다. Ostrejko는 1900년에 약품활성화법, 가 스활성화법에 의한 활성탄 제조법을 거의 동시에 특허로 발표하였다.

흡착현상 자체는 분자레벨로 논할 수 있는 단계를 넘은 한편, 그 응용인 크로마 토그래프나 표면적 측정의 BET법은 모든 분야에서 폭넓게 활용되고 있으며, 화학 공학과 전자공학에서는 물론 여러 학문영역에 있어서도 흡착현상은 매우 중요한 위치에 서있다<sup>28)</sup>.

#### 2) 흡착의 원리

흡착(adsorption)이란, 두 상(phase)사이(고체-기체, 고체-액체)의 계면으로부 터 고체표면에 분자의 농도가 높아지는 표면현상으로 흡착의 원리는 흡착질 (adsorbate)과 흡착제(adsorbent) 표면 간의 개별원자, 이온 또는 분자간의 결합 력에 의해 일어나는 현상이라 할 수 있다. 즉, 어떤 상의 계면(고체-액체, 기체-액체, 액체-액체)에서 기체 또는 액체가 다른 액체나 고체 물질과 접촉했을 때, 전자의 농도가 상 계면과 상 내부에서 서로 상이한 경우에 전자의 흡착이 일어났 다고 하며, 전자가 계면에 존재하지 않고 후자의 내면에 들어간 경우를 흡수 (absorption)라 한다. 흡착과 흡수가 동시에 일어난 경우를 수착(sorption)이라 하고, 흡착 또는 수착하고 있는 물질이 기상 또는 액상으로 되돌아오는 것을 탈착 또는 탈리(desorption)라고 한다.

따라서 어떤 성분의 농도가 계면 부근과 상 내부와 달라져 있을 때 그 성분의 흡착이 일어나고 있다고 한다. 계면 부근의 농도가 상 내부보다 클 때를 정흡착 (positive adsorption), 반대의 경우를 부흡착(negative adsorption)이라고 하는 데 일반적으로 정흡착을 간단히 흡착이라고 한다<sup>28)</sup>. 일반적으로 흡착은 크게 물리 흡착, 화학흡착, 교환흡착의 세 가지 형태로 나뉜다<sup>29)</sup>.

물리흡착(physical adsorption)은 비교적 일반적이며, 흡착질과 흡착제 표면 사 이의 상호작용이 van der Waals 힘에 의한 것이다. 여기서 흡착된 분자는 고체표 면의 특정부위에 고정되는 것이 아니고, 고체표면을 자유로이 이동한다. 또한 흡 착된 물질은 흡착제 표면에 응축되어 다중층을 형성한다. 일반적으로 물리흡착은 가역반응이다.

화학흡착(chemical adsorption)은 흡착된 분자가 표면과 화학적으로 반응하여 물리흡착에 비해 훨씬 강한 에너지로 흡착이 이루어지며 화학결합을 형성하는 것 에 비교될 수 있다. 이는 흡착질과 흡착제 표면사이의 상호작용이 covalent나 shortrange electrostatic bond 힘에 의한 것이다. 보통은 흡착된 물질이 흡착제 표면에 단분자층을 형성하며 분자는 표면의 한 부위에서 다른 부위로의 이동이 자 유롭지 못하다. 낮은 온도에서의 화학흡착은 거의 비가역적이다.

물리적 흡착과 화학적 흡착의 차이를 Table 2-1에 요약하여 나타내었다.

교환흡착은 이온교환 방식의 일종으로 흡착질과 흡착제 표면과의 사이에 전기적 인력이 작용하여 흡착되는 현상이다. 여기서는 이온상의 물질이 표면 위의 반대 전하 부위로 정전기적 인력에 의해 끌려가서 표면에 농축된다. 이온의 전하가 클

#### 수록, 이온의 크기가 작을수록 더욱 세게 끌린다.

그러나 대부분의 흡착현상은 이 세 종류의 흡착메커니즘 사이에서 복합적으로 일어나기 때문에 주어진 흡착현상이 어느 종류에 속하는지 결정하기 어려운 경우 가 많다.

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

Table 2-1. Comparison of physical and chemical adsorption

#### 3) 흡착제

흡착제는 흡착장치의 중요한 구성성분이며 흡착조작과 더불어 마치 수레바퀴와 같은 관계를 형성하고 있다. 새로운 흡착제의 연구개발에는 흡착과학에 관한 체계 적인 지식과 더불어 기존의 흡착제의 제조나 성질에 대한 정보를 체계적으로 파악 하고 그 기반 위에 연구성과를 축적해 나가야 한다<sup>28)</sup>.

흡착은 고체의 계면(solid interface) 어느 곳에서도 일어나며, 흡착제는 다공 성(porous)이고 모세관(capillary)이 많을수록 흡착에 필요한 고체의 계면이 증가 한다. 흡착제가 갖추어야 할 가장 중요한 성질은 비표면적(specific surface area)과 흡착물질에 대한 친화력(affinity)이며, 물론 비표면적과 친화력이 클수 록 흡착효과는 커진다. 또한 흡착제 중 실리카겔, 활성 알루미나 및 제올라이트 등은 친수성(hydrophilic) 흡착제라 부르며 극성(polar) 분자를 선택적으로 흡착 하지만, 활성탄, 골탄 등은 소수성(hydrophobic) 흡착제라 부르고 비극성 (non-polar) 분자를 선택적으로 흡착하는 것이 특징이다<sup>28)</sup>.

#### 가. 활성탄

활성탄은 미세세공이 잘 발달된 무정형탄소의 집합체로서 활성화 공정에서 분자 크기정도의 미세공이 형성되어 큰 내부표면적을 갖는 흡착제로 석탄(무연탄 또는 갈탄), 목재, 콩껍질, 석유 및 합성고분자와 같은 탄소를 함유한 원료로부터 제조 된다. 이 원료들은 먼저 열분해한 후 수 100℃에서 탄화시킨다. 이 공정을 거치는 동안 휘발성분과 열분해 생성물인 저분자 물질이 제거되며 잔류한 탄소질 성분들 은 800℃ 이상에서 수증기, 또는 그 이상의 온도에서 이산화탄소와 같은 산화제 가스를 사용하여 활성화된다. 미세공은 활성화 공정 중 생성된다. 원료로부터의 활성탄 수율은 대부분의 경우 50% 이하이며, 어떤 경우는 10% 미만인 경우도 있 다. 또한 탄화 및 활성화는 탄수화물의 열분해 응축에 대하여 촉매효과를 나타내 는 염화아연 또는 인산 등의 무기물을 이용함으로써 이루어질 수 있다. 이 때 반 응은 저온에서 진행되며 탄화과정 동안에 활성탄의 수율은 증가한다. 이 공정에서 미세공의 전단계가 탄화과정이 무기염의 미세결정 주위에서 일어날 때 형성되며 탄화공정 이후에 산으로 염을 세척하면 완전한 미세공이 생성된다. 이 때 미세공 의 직경은 기상활성에 의해 형성된 미세공에 비해 크다. 이 방법은 비교적 큰 분자 의 흡착에 적절한 보다 큰 미세공을 생성한다<sup>30)</sup>. 이 흡착제는 1,000 ㎡/g 정도의 비표면적을 갖는데 내부표면에 존재하는 탄소원 자의 관능기가 주위의 액체 또는 기체를 인력에 의하여 미세공에 물리적으로 흡착 하는 성질이 있어, 각종 산업분야에서 COD, BOD, n-Hexane, 중금속, 유기용매, 악 취, 폐가스 등을 제거하는데 널리 사용되고 있다<sup>28)</sup>.

#### 나. 실리카겔

순수한 실리카겔(SiQ<sub>2</sub>)은 천연적으로 석영(quartz)과 같이 화학적으로 비활성 비 극성 물질로 존재하지만, 이것이 수산화기(실라놀기, Si-O-H)를 포함하면 그 표면 은 극성을 띠며 친수성을 갖게 된다. 실리카겔은 수화공정에 의해서 얻어지는 살 리실산의 콜로이드 용액을 응집(3~5mm)시키는 방법으로 제조한 흡착제이다. 물유 리(liquid sodium silicate)는 황산에 의해 중화되며, 이때에 혼합물은 하이드로 겔을 이루어 응집된다. 겔은 중화반응 동안에 형성된 황화나트륨을 제거하기 위하 여 세척된 후 건조, 분쇄 및 체 분리 단계를 거친다. 구형의 실리카겔 입자는 고 온의 공기에서 하이드로 겔의 분무건조에 의해 제조된다<sup>30)</sup>.

#### 다. 활성 알루미나

활성 알루미나는 물에 대한 친화력이 가장 큰 고체 중의 하나이다. 그 친수성과 커다란 표면적 때문에 활성 알루미나의 중요한 공업적 응용은 기체 및 액체를 건 조하는데 있다. 활성 알루미나라는 용어는 결정질과 비정질을 다 포함하여 큰 표 면적을 갖는 탈수 또는 부분 탈수된 알루미나(수화물)를 말하며 제조방법에 따라 매우 다양하다<sup>28)</sup>.

흡착제로 이용되는 활성 알루미나(다공성 알루미나)는 주로 ɣ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 말한다. 비표면적은 제조방법에 따라 15~500 ㎡/g의 다양한 범위를 갖는다. 다공도는 0.40~0.76의 범위에 있으며 1.8~0.8 g/㎡의 입자밀도를 갖는다(Suzuki, 2000).

#### 라. 제올라이트

제올라이트(zeolite)는 SiO<sub>2</sub>와 AIO<sub>2</sub> 사면체 분자들이 밀집하여 쌓여진 형태가 아 닌 무한 3차원 형태의 골격구조로 이루어져 있는 직경 3Å~10Å의 다공성 결정 aluminosilicate이다. 이러한 다공성 결정 내부에는 공동(cavity)과 그것을 연결 해주는 통로(channel)로 구성되어 있으며 공동 안에는 물 분자와 교환가능한 양이 온이 골조의 산소원자와 결합되어 있고, 표면에는 수많은 세공(pore)이 있어서 많 은 양의 분자가 흡착될 수 있다. 또한 원활한 탈착반응이 일어나므로 흡착력만 강 한 활성탄에 비해 큰 장점을 가지고 있다.

제올라이트의 세공내부는 보통 1,000 ㎡/g 정도의 넓은 표면적을 가지고 있으며 세공의 크기도 다양하다. 이 세공크기에 따라 세공 내부를 통과하는 분자들만을 흡착하거나 분자들의 극성 크기에 따라 흡착하는 점이 다른 흡착제와 차별되는 점 이다<sup>31)</sup>.

#### 마. 이온교환수지

이온교환수지는 합성고분자를 모체로 하여 만들어지며 여기에 수소이온과 수산 이온을 많이 포함한 구조로 이루어져 있다. 즉, 이러한 수지는 양이온과 음이온을 교환할 수 있는 기능을 가지고 있는데 지금까지 플라스틱으로 사용되었던 고분자 재료와는 다르게 화학반응을 이용하는 고분자 재료라고 할 수 있다.

이온교환수지는 수지 자체가 가지고 있는 H<sup>+</sup> 이온을 다른 양이온으로 교환하거나 또는 OH<sup>-</sup> 이온을 다른 음이온으로 교환할 수 있는 다가의 산이거나 염기라고 볼 수 있다. 이온교환수지에 의한 반응은 수지 내의 이온교환기에 치환되어 있는 이온과 제거하고자 하는 이온 간의 상호 가역적 교환으로 이루어지는 화학흡착과 고분자 matrix 표면의 물성으로 인한 제거분자와 matrix 표면 사이의 물리적 결합으로 볼 수 있으며 상호 이온교환에 의한 화학흡착이 지배적인 것으로 볼 수 있다.

현재 사용되고 있는 이온교환수지를 화학구조에 의해 분류하면 양이온교환수지 (cation exchange resin)와 음이온교환수지(anion exchange resin)로 크게 나눌 수 있다. 양이온교환수지는 강산성 양이온교환수지와 약산성 양이온교환수지, 음 이온교환수지는 강염기성 음이온교환수지와 약염기성 이온교환수지로 나누어진다. 양이온교환수지의 경우 대개 황산기(-SO<sub>3</sub>H)나 카르복시기(-COOH)를 가지고 있으며, 음이온교환수지는 1차, 2차, 3차 아민기(-NH<sub>2</sub>)들과 4차 암모늄기(-NH<sub>4</sub>)를 가지고 있다.

이온교환수지는 재생능력이 매우 높다. 양이온교환수지는 염산, 음이온교환수지 는 수산화나트륨을 이용한다. 이온교환수지는 센물을 단물로 하는 것을 비롯하여 포도당, 설탕, 비타민, 항생물질 등 유기물질의 정제에 이용된다.

#### 2. 흡착평형

흡착에 관한 많은 자료는 대체로 흡착평형상태에서 측정한 것이다. 흡착현상의 해 석에 따라 제안된 흡착이론을 확인하기 위해서 이들 평형시의 자료가 이용된다<sup>28)</sup>.

실제 조작에서 흡착제의 최대용량을 완전히 이용할 수 없다. 왜냐하면 물질전달 의 효과가 유체와 고체의 접촉공정에 영향을 주기 때문이다. 실질적이고 동적인 흡착용량을 산정하기 위해서는 무엇보다 먼저 흡착평형에 대한 모든 정보를 얻는 것이 절대적으로 중요하다. 흡착평형은 가장 기본적인 특성이기 때문에 수많은 연 구를 통해 '흡착물질의 주어진 조건(농도와 온도) 아래에서의 흡착량', 혹은 '두 개 또는 더 많은 흡착 성분이 동시에 공존할 때 선택적인 흡착이 일어나는가'를 결정하기 위해 검토되어왔다. 많은 실험적이고 이론적 연구가 있지만 이들 관계 또는 조작조건 등이 변할 때 흡착등온선을 예측하기엔 불충분하다. 그래서 많은 저서에서 열역학적으로 완전하거나 실질적인 조건 하에서 이루어지는 복잡한 실험 이 제안되었다<sup>30)</sup>.

#### 1) 흡착평형이론

시간이 경과하면 그 이상의 흡착은 일어나지 않고 일정한 기상분압에서 일정량 의 흡착량이 존재하는 평형상태에 도달한다. 온도를 변화시키면 흡착된 성분은 탈 착(또는 탈리)이 일어나고 시간이 경과하면 그 온도에서의 재평형상태에 도달한 다. 이와 같은 평형상태를 흡착평형(adsorption equilibrium)이라 한다. 여기서 흡착량을 q, 온도를 T, 그리고 농도(또는 분압)를 C (또는 P)라 하면 다음과 같 은 일반식으로 표시할 수 있다.

q = f(C,	T)	(2-1)
q = f(P,	T)	(2-2)

즉, 흡착량은 농도(또는 분압)와 온도의 함수이다. 이 때, 식(2-1)과 (2-2)는 하나의 상태식이며 흡착식이다. 온도가 일정할 때 흡착량은 농도(또는 분압)만의 함수이다. 이 관계를 흡착등온선(adsorption isotherm)이라 하며, 이 관계식을 흡착 등온식이라 한다. 분압이 일정할 때 흡착량과 온도의 관계가 흡착등압선(adsorption isobar), 흡착량이 일정할 때는 온도와 농도(또는 분압)의 관계가 흡착등량선 (adsorption isostere)이다<sup>28)</sup>.

흡착등온식은 많은 수학적인 모형으로 묘사된다. 어떤 것은 간단한 흡착과 탈착 의 이론적인 그림에 기초하고 있는 반면, 어떤 것은 순수한 실험과 경험적 자료와 관련이 있다. 간단한 실험식에서는 실제 데이터와 더 잘 맞게 하기 위하여 많은 실험 변수가 쓰이지만 보통 2, 3개의 변수를 쓴다. 실험변수의 수는 많을수록 좋 다. 물리적인 요소와 관계없는 실험변수들은 실질적인 중요성을 가지지 않는다. 왜냐하면 그것은 그 변수가 지정된 범위 이상에서는 외삽법에 의한 다양한 값을 허용하지 않기 때문이다<sup>30)</sup>.

#### 2) 흡착등온식

기상흡착과 함께 액상흡착에 있어서 흡착평형에 대한 특성을 정량적으로 표현하 는데 이용되는 보편적인 방법으로는 흡착등온식이 있다. 흡착등온식은 일정온도에 대한 흡착제의 흡착능력을 표현한 식이며, 고-액계의 접촉이 완성되었을 때 즉, 평형에 도달했을 때 흡착제의 단위무게당 흡착된 흡착질의 양과 용액 내에 잔존하 는 흡착질의 농도, 온도 및 압력 등에 따라서 여러 가지 식이 제안되어 있다. 흡 착등온식에 대한 연구는 광범위하게 행하여지고 있으며, 기체-액체 흡착은 Suther Land에 의하여, 액체-고체 흡착은 Kiplling에 의하여 발표되었다. 가장 많 이 사용되는 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식과 Freundlich 흡착등온식이다. 과 거에는 Langmuir식을 많이 사용하였으나, 설정된 가정이 까다로울 뿐만 아니라 이 러한 가정이 일반적으로 만족되기 어렵기 때문에, 최근에는 Freundlich 흡착등온 식이 주로 사용되고 있다. Freundlich 흡착등온식은 기체-고체계, 기체-액체계 및 액체-고체계 등에 널리 응용된다<sup>32)</sup>.

#### 가. Langmuir 흡착등온식

원래 Langmuir는 고체표면에서 기체의 응축 및 증발현상을 반응속도론에 의해 표현함으로써 균일표면의 고체에 대한 단분자층 흡착이론을 발표하였다. Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분 리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도입한 것으로 Langmuir 흡착을 단분자층 흡착이라고 한다. 농도(*C*)와 흡착량(*q*)과의 관계를 Langmuir 식으로 표현하면 식(2-3)이 된다<sup>33)</sup>.

$$q_e = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \tag{2-3}$$

여기서 q\_: 흡착제에 의한 흡착질의 평형 흡착량(mg/g)

 $q_m$  : Langmuir 흡착량으로 최대 단분자층 흡착용량(mg/g)

b : 흡착 엔탈피에 관한 Langmuir 상수(ℓ/mg)

 $C_e$  : 용액 중의 흡착질 평형농도(mg/ $\ell$ )

식(2-3)은 다음과 같은 가정에 기초를 두고 있다.

① 용매분자는 흡착제에 단일층으로 흡착된다.

② 흡착된 분자는 표면에서 자유롭게 이동할 수 없다.

③ 흡착 엔탈피는 모든 분자에서 동일하다.

Langmuir 흡착등온식은 반응속도론적 이론과 함께 식의 형태가 단순함은 물론 실험으로부터 결정된 다양한 등온선들을 해석하는데 매우 우수하다는 장점을 가지 고 있다<sup>34)</sup>.

#### 나. Freundlich 흡착등온식

Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따 라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식이다. Freundlich 흡착등온식은 경험식으로서 흡착제에 흡착되는 흡착질의 양과 용액 중에 잔존하는 흡착질의 농도의 관계는 다음 식으로 표현된다.

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$
 (2-4)

여기서, q\_: 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)

*K<sub>F</sub>*, n ∶ Freundlich 상수

C₂: 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/ℓ)

Freundlich 흡착등온식의 상수( $K_F$ )는 흡착제의 흡착능에 대한 척도(mg<sup>1-1/n</sup>L<sup>1/n</sup>/g)로 서 그 값이 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n은 흡착동력의 크기를 나타 내는 것으로 일반적으로 n이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n이 1 이하인 물 질은 난흡착성이다<sup>35)</sup>.

#### 다. Elovich 흡착등온식

Elovich 흡착등온식은 표면흡착에 널리 적용되어온 모델로써, 다층흡착을 포함 하며 흡착과 함께 흡착 site가 지수적으로 증가한다는 가정의 흡착속도 원리에 근 거한 식이다<sup>36)</sup>. 그 식은 다음과 같다.

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp(-\frac{q_e}{q_m}) \tag{2-5}$$

여기서,  $K_E$  : Elovich 상수(mg/l)

*C<sub>e</sub>*: 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/ℓ)
*q<sub>e</sub>*: 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)
*q<sub>m</sub>*: 흡착제의 최대 흡착량(mg/g)

#### 라. Langmuir-Freundlich 흡착등온식(Sips 흡착등온식)

Sips는 불균일한 촉매표면의 활성점에서 흡착에너지의 분포를 유추할 수 있는 방법을 연구하였으며, 이와 같은 연구결과는 Freundlich 흡착등온식에 적용되어 실험식에 불과하였던 Freundlich 흡착등온식의 이론적인 기초를 마련하는데 기여 하였음은 물론 Freundlich 흡착등온식과 Langmuir 흡착등온식이 결합된 형태의 새로 운 등온식 즉, Sips 흡착등온식을 제안하였다<sup>37)</sup>. 그 식은 다음과 같이 정의된다.

$$q = \frac{q_m b C_e^\beta}{1 + b C_e^\beta} \tag{2-6}$$

여기서, b,  $\beta$  : Sips 상수

C<sub>e</sub> : 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/ℓ)

q\_ : 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)

Sips 흡착등온식은 비교적 넓은 농도범위에 걸쳐 흡착평형을 잘 예측할 수 있 는 흡착등온식으로, 넓은 범위에서 측정한 흡착평형 데이터는 Freundlich 흡착등 온식이 잘 적용되지 않고 Henry식이 적합한 경우가 많은데, 이 같은 경우에는 Sips 흡착등온식이 주로 활용되고 있다. β값이 1인 경우 Langmuir 등온식이 된다<sup>38)</sup>.

#### 마. Redlich-Perterson 흡착등온식

Redlich와 Perterson<sup>39)</sup>은 기상흡착현상에 대한 실험자료들 간의 상관관계식을 구하기 위하여 Freundlich 흡착등온식과 Langmuir 흡착등온식을 결합하여 3개의 파라 미터를 포함하는 흡착등온식을 제안하였다. Redlich-Perterson 흡착등온식은 평형 농도가 극히 저농도인 범위에서 선형등온식, 고농도의 범위에서 Freundlich 흡착등 온식 그리고 지수 β값이 1인 경우에는 Langmuir 흡착등온식으로 전환되는 특징이 있으므로 실험자료들을 비교적 폭 넓게 해석할 수 있다는 장점이 있다<sup>34)</sup>. Redlich-Perterson 흡착등온식은 다음과 같이 표현된다.

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^\beta} \tag{2-7}$$

여기서,  $K_{\!R}$ ,  $a_{\!R}$ , eta : Redlich-Perterson 상수

 $C_{\!e}$  : 용액 중의 흡착질 평형 농도(mg/  $\ell$  )

 $q_e$  : 흡착제의 평형 흡착량(mg/g)

상수  $\beta$ 는 0~1의 범위에 놓이게 되는데,  $\beta$ 값이 0 이면 Henry의 법칙을 따르며,  $\beta$  값이 1이면 Langmuir 흡착등온식을 따르는 형태가 된다<sup>40)</sup>.

#### 3. 흡착속도

#### 1) 반응모델

흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험 적으로 제시된 Lagergren의 1차 속도반응식이 오랫동안 널리 적용되었다. Boyd 등 은 수용액상에서 유기 제올라이트에 의한 이온교환 흡착에 속도가 고려된 속도 방 정식을 발전시켰다. 이것이 화학적 현상으로 경계 액막을 통한 확산인 경우, 동역 학에 의한 질량 이동속도와 확산에 대한 확산방정식은 Lagergren의 1차 속도방정 식과 같고 경계 막에서 확산의 속도가 조절된다면 방정식의 상수는 입자크기와 막 두께에 반비례 할 것이다. 또한 이온교환속도가 화학적으로 조절된다면 방정식의 상수는 입경과 유속에 독립적이고 용액내 이온의 농도와 온도에 의존할 것이다. 이러한 흡착반응에 대한 조사연구는 2차 속도반응식의 사용을 이끌었다. Ho와 Mckay<sup>41)</sup>는 이탄(peat)과 같은 혼합유기물과 중금속의 흡착은 site-binding에 의한 표면착물(surface complexation)반응으로 이루어지며, 이러한 표면반응이 전체 흡 착반응의 반응속도 결정단계인 2차 속도반응식에 부합됨을 입증한 바 있다.

### 가. 1차 반응속도식(pseudo-first-order kinetic model)

1차 반응속도식은 1898년 Lagergren에 의해 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평형 상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며, 수용액상의 용해 제로부터 용질의 흡착과정을 알기위해 가장 널리 사용되는 속도식 중 하나이다<sup>42)</sup>. 이 식은 다음과 같다.

$$\frac{dq}{dt} = k_1 \left( q_e - q_t \right) \tag{2-11}$$

여기서, *K*<sub>1</sub> : 1차 반응속도 상수(min<sup>-1</sup>)

 $q_e$  : 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착된 흡착질의 양(mg/g)

q : 반응시간 t에서 흡착제표면에서의 흡착량

t : 시간(min)

#### 나. 2차 반응속도식(pseudo-second-order kinetic model)

2차 반응속도식은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 Mckay(1998)에 의해 다음 식과 같이 표현되었다.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{2-12}$$

여기서,  $K_2$ : 2차 반응속도 상수(g/mg·min)를 의미한다.

#### 2) 확산모델

일반적으로 다공성 흡착제에 의한 흡착질의 제거속도는 물질확산(mass transfer)속도에 의하여 결정이 되는데, 흡착질의 확산경로는 크게 외부확산 (external diffusion)과 내부확산(internal diffusion)으로 분류된다.

#### 가. 외부확산모델

외부확산모델은 막확산 또는 경막확산모델(film diffusion model)이라고도 하며 용액과 접촉해 있는 흡착제 표면과 용액간의 흡착질 분배를 바탕으로 하고 있다. 외부확산모델은 Spahn과 Schlunder(1975)에 의해 다음 식으로 제시되었다.

$$V\frac{dC}{dt} = k_s A(C - C_s) \tag{2-13}$$

여기서,  $k_{\rm s}$  : 액막질량이동계수

*k<sub>s</sub>A* : 총 외부이동계수 *t* : 시간(sec)

#### 나. 내부확산모델

내부확산모델은 세공을 갖는 다공성 흡착제의 흡착속도를 규명하는데 유용한 모 델로 세공 내 확산모델(intraparticle diffusion model)이라고도 한다. 이는 흡착 질의 흡착속도가 흡착제 표면에서의 이동속도보다 흡착제의 세공 내 확산에 의해 서 지배되는 것으로 바탕으로 하고 있으며, Weber와 Morris<sup>43)</sup>에 의해 다음 식과 같이 제시되었다.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} (2-14)$$

여기서, q<sub>t</sub> : 시간 t에서의 흡착량(mg/g)

*K<sub>id</sub>* : 세공내 확산속도상수

t : 시간(mim)

#### 4. 흡착에너지

#### 1) Dubinin-Radushkevich 흡착등온식

Dubinin은 매우 미세한 세공에서의 흡착과정은 세공 벽에서의 흡착층 형성이 아 니라 세공 내 filling이라는 생각과 Polanyi의 potential 이론에 기초를 두고 이 론을 전개하였다. Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착등온식은 흡착에너지를 구하거 나 흡착메커니즘을 이해하는데 있어 가장 널리 사용되고 있으며, 그 식은 다음과 같다<sup>44)</sup>.

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \tag{2-9}$$

여기서, q<sub>m</sub> : 흡착제의 최대 흡착량(mol/g)

- k : 흡착에너지 상수(mol<sup>2</sup>/kJ<sup>2</sup>)
- $\varepsilon$ : Potential 에너지[RT In(1+1/ $C_e$ )]
- R : 기체상수(kJ/mol K)
- T : 절대온도(K)

lnq대 ε<sup>2</sup>을 그래프에 도시하여 직선이 되면 절편과 기울기로부터 최대흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. 흡착에너지는 D-R 흡착등온선의 기울기에 해당하는 흡착에너지 상수 k를 이용하여 E= (-2k)<sup>-0.5</sup>을 이용하여 구할 수 있으며, 흡착 에너지가 8~16 kJ/mol이면 흡착과정을 이온교환으로 설명할 수 있다<sup>45)</sup>.

#### 2) Temkin 흡착등온식

Temkin 흡착등온식은 간접적인 흡착제와 흡착질의 상호작용의 영향을 고려하였 다. 즉, 실험적으로 얻은 흡착열이 흡착제 표면의 덮힘이 증가함에 따라 그 값이 감소하는 경향을 고려하여 흡착질이 흡착제 표면에 흡착됨에 따라 그 층의 모든 분자의 흡착열은 흡착질간의 상호작용으로 인하여 덮힘율에 따라 선형적으로 감소 한다는 가정 하에서 흡착등온식을 유도하였다<sup>46)</sup>. 이 흡착등온식 역시 흡착열에너 지에 대한 정보를 얻기 위해 사용되며 다음과 같은 형태로 제안되었다.

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{RT}{\Delta Q} ln K_o C_e \tag{2-10}$$

여기서,  $\Delta Q$  : 흡착열에너지 변화량(J/mol)

q<sub>e</sub> : 흡착제의 평형 흡착량(mol/g)

 $q_m$  : 흡착제의 최대 흡착량(mol/g)

K<sub>o</sub> : Temkin 상수(ℓ/mol)

 $C_e$  : 용액 중의 흡착질 평형 농도(mol/ $\ell$ )

R : 기체상수(kJ/mol K)

T : 절대온도(K)

#### 3) 열역학 상수

Gibbs의 자유에너지변화는 화학반응에서 유용한 일의 척도를 나타내는 값으로 어떤 화학반응식에 대한 자발적 변화과정의 방향을 결정해 주는 상태함수로 변화 의 경로와는 무관하다. 주어진 화학반응계가 하나의 평형상태에서 새로운 평형상 태로 이동하는 경우 그 변화가 자발적으로 일어나는 과정이기 위해서는 Gibbs의 자유에너지변화량(ΔG<sup>0</sup>)이 음의 값을 갖는 조건, 즉 유용한 일을 하는 조건이 성 립되어야 한다(윤성훈 등, 2003). 흡착반응에 수반되는 Gibbs의 자유에너지 변화량 ΔG<sup>0</sup> 는 Langmuir 상수 b값을 이용하여 다음 식에 의해 계산할 수 있다<sup>42)</sup>.

$$\Delta G^0 = -RT \ln b_M \tag{2-8}$$

여기서,  $\Delta G^o$  : 흡착과정에서 수반된 Gibbs 자유에너지의 변화량(kJ/mol)

 $R_a$ : 기체상수(kJ/mol K)

T : 절대온도(K)

 $b_M$  : mol 단위에서 구한 Langmuir 상수

엔탈피와 엔트로피 상수 구하는 방법과 이를 이용한 자유에너지 계산방법 수산화아파타이트의 불소흡착반응에 대한 열역학적 정보를 얻기 위해 25~52℃에 서 흡착평형실험을 실시하고 그 결과를 Van't Hoff 식에 적용시켜 보았다45). 흡착반응의 표준엔탈피( $\Delta H^{o}$ )와 표준엔트로피( $\Delta S^{o}$ )는 흡착평형상수( $K_{C}$ )와 Van 't Hoff 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^o}{R} - \frac{\Delta H^o}{RT}$$
(2-9)

여기서 Kc는 qe/Ce로 정의되는 흡착평형상수이다.

$$\Delta G^o = \Delta H^o - T \Delta S^o \tag{2-10}$$

#### 4) 활성화에너지

흡착반응을 위한 활성화에너지(E<sub>a</sub>)는 서로 다른 온도에서 구한 2차흡착속도상수 (*k*<sub>2</sub>) 또는 1차흡착속도상수(*k*<sub>1</sub>)를 Arrhenius식에 적용시켜 산출할 수 있다<sup>47)</sup>.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{2-11}$$

활성화에너지의 크기는 흡착형태에 대한 정보를 제공한다. 즉, 낮은 활성화에너 지는 물리흡착의 특성이며, 높은 활성화에너지는 화학흡착과 관련이 있다. 일반적 으로 물리흡착의 활성화에너지는 보통 4.2 kJ/mol을 초과하지 않는 것으로 알려져 있다. 비활성화학흡착은 활성화에너지가 거의 0에 가까운 반면 흡착속도가 온도의 존성인 활성화학흡착반응의 활성화에너지는 보통 8.4~83.7 kJ/mol의 범위를 나타 낸다<sup>48.49</sup>.

### Ⅲ. 실험재료 및 방법

#### 1. 실험재료

#### 1) 흡착제

흡착실험에 사용된 란탄수산화물(La(OH)<sub>3</sub>, 99%, 200 mesh 이하)과 수산화아파타 이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>, 99.9%, 200mesh 이하)는 Sigma-Aldrich사에서 구입하여 사용 하였으며, 흡착실험에 사용하기 전에 증류수로 수회 세척한 다음 90.5℃에서 완 전 건조하여 데시케이터에 보관하였다.

#### 2) 시약

불소 용액은 증류수에 NaF(Sigma-Aldrich Co.)를 용해시켜 불소이온 농도 1,000 mg/L가 되도록 제조하였다. 이를 적정농도로 희석하여 흡착실험 용액으로 사용하였다. 불소이온과 흡착 경쟁하는 음이온 공급 화합물로는 NaCl, NaHCO<sub>3</sub>, NaNO<sub>3</sub>및 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>를 사용하였다.

#### 2. 실험방법

#### 1) 흡착실험

흡착실험은 이온종과 농도를 알고 있는 실험용액 100 mL를 100 mL HDPE 시료병 에 넣고 건조된 흡착제 0.1 g을 투여한 다음 밀봉하고 항온교반기를 이용하여 25 ~52℃에서 120 rpm으로 진탕하는 회분식으로 수행하였다. 실험용액의 pH는 0.1N 의 HCI과 NaOH를 이용하여 3.0~10.5의 범위로 조절하였다. 설정된 시간 동안 진 탕한 후 즉시 0.45 mm 멤브레인 필터를 이용하여 여과하고, 그 여과액 중에 잔존 하는 불소이온 농도를 측정하였다. 불소의 흡착량, q(mg/g)는 다음의 물질수지식 을 이용하여 계산하였다.

$$q = \frac{V(C_0 - C)}{W} \tag{3-1}$$

여기서 C<sub>0</sub>와 C는 각각 초기 및 흡착실험후 여과액의 불소농도 (mg/L)이며, V는 실험용액의 부피(mL), W는 수산화아파타이트의 투여량 (g)이다.
# 2) 재생실험

탈착실험을 위해 불소흡착실험 후 여과된 란탄수산화물과 수산화아파타이트는 증류수로 수회 세척한 다음 90.5℃에서 건조하였다. 건조된 불소흡착-수산화아파 타이트 0.1 g을 0.1~4.0 N NaOH 용액 20 mL에 넣고 25℃에서 120 rpm으로 3시간 동안 진탕한 후 여과하였다. 여과액 중의 불소이온 농도를 측정하고 위 질량수지 식(3-1)을 이용하여 탈착량을 계산한 다음 흡착량과 비교하여 탈착효율(%)을 계산 하였다.

## 3. 분석방법

#### 1) 흡착제의 물성분석

란탄수산화물과 수산화아파타이트의 pH에 따른 표면전위는 전위차 적정 (potentiometric titration)법(Schwarz et al., 1984)을 이용하여 측정하였으며, 입도는 레이저 입도분석기(Mastersizer S / Malvern Instruments Ltd.)를 이용하 여 분석하였다. 란탄수산화물과 수산화아파타이트의 흡착 전후 표면과 광물조성은 각각 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, S-3500N, HITACHI)과 XRD(xppet-pro MPD, PANalytical, Netherlands)를 이용하여 관찰하였다.

## 2) 화학분석

실험용액 및 흡착실험 후 여과액 중의 불소 및 공존 음이온 농도는 LC (Waters LC, Waters IC-pak A column 4.6×50 mm, USA)를, Ca<sup>2+</sup>농도는 AAS(Shimadzu AAS-1470F, Japan)를 이용하여 각각 분석하였다. 용액의 pH는 Orion 3-Star pH meter (Thermo Fisher Scientific Inc., USA)를 이용하여 측정하였다.

# Ⅳ. 결과 및 고찰

# 1. 흡착제의 물리적 특성

흡착실험에 사용된 란탄수산화물과 수산화아파타이트의 광물조성과 표면은 XRD 와 SEM으로 관찰하였으며, 각각 Fig. 4-1과 Fig.4-2에 나타냈다.



Fig. 4-1. XRD patterns of lanthanum hydroxide and hydroxyapatite.



Fig. 4-2. SEM images of (a) lanthanum hydroxide and (b) hydroxyapatite.

Fig. 4-3은 란탄수산화물과 수산화아파타이트의 입도 분포 곡선을 나타낸 것이 다. 란탄수산화물은 0.01~100 /m 크기의 입자로 이루어져 있으며, 수산화아파타이 트는 1.0~100 /m 크기의 입자로 나타났다.



Fig. 4-3. Particle distributions of (a) lanthanum hyroxide and (b) hydroxyapatite.

사용한 란탄수산화물과 수산화아파타이트를 대상으로 전위차적정법을 이용하여 pH별 표면전위를 측정한 결과를 Fig. 4-4에 나타냈다. 란탄수산화물은 pH 9±0.2 수산화아파타이트는 pH 7.0±0.2에서 등전점을 보였다.



Fig. 4-4. Effect of pH on the surface charge of lanthanum hydroxide and hydroxyapatite.

# 2. 란탄수산화물의 불소 흡착 특성

#### 1) pH 영향

용액의 pH 환경이 흡착능에 미치는 영향을 고찰하기 위해 불소이온 0.002M~0.008M을 함유하는 pH 2~10 영역의 용액을 제조하였다. 용액의 pH는 0.1N HCI과 NaOH로 조절하였으며, 인공폐수 1 L에 흡착제 0.5 g 씩을 투여하고 흡착실 험을 실시하였다. 흡착반응 후 평형 pH에 대한 불소의 흡착량을 Fig. 4-5에 나타 내었다. 흡착제의 평형 pH별 불소 제거율은, 초기 불소이온 농도가 높을 경우 흡 착 후 pH가 서서히 감소하는 경향을 나타냈으며, 불소의 초기 농도가 낮은 용액은 거의 비슷한 제거율을 보였다.

또한, 란탄수산화물은 산성영역으로 갈수록 불소 제거율이 증가하며 등전점 (point of zero charge, PZC) pH 9 부근에서 급격히 감소하는 특성을 나타내었다. 일반적으로 흡착반응에 미치는 pH의 영향은 흡착질의 이온종 및 흡착제의 표면전 하에 의해 설명되어지고 있다. 이와 같이 흡착이 진행됨에 따라 용액의 pH가 증가 하는 특성을 보이고 있다는 사실은 란탄수산화물의 흡착메커니즘이 다음 식 4-1, 4-2와 같이 아다와 F이온의 교대작용임을 나타낸다.

$$La(OH)_3 + 3F^- \rightarrow LaF_3 + 3OH^- \tag{4-1}$$

 $La(OH)_3 + 3F^- + 3H^+ \rightarrow LaF_3 + H_2O$  (4-2)

즉, 란탄수산화물은 pH가 상승하면 양으로 하전된 표면사이트의 수가 감소함과 동시에 흡착사이트에 대한 아이온과의 경쟁이 커짐에 따라 불소이온이 흡착하기 어려운 조건이 형성되며(식 4-1), pH가 낮은 용액에서는 식 (4-2)와 같이 아이온 이 제거됨에 따라 효과적으로 불소이온이 제거된다. 이와 같은 결과는 금속산화물 을 이용한 불소이온 흡착메커니즘의 연구결과와 일치한다<sup>50,51)</sup>.

흡착실험에 사용된 란탄수산화물을 XRD로 분석하여 Fig. 4-5에 나타냈다. XRD 분석결과는 란탄수산화물의 La(OH)3 피크들이 흡착 후 LaF3에 상응하는 피크군으로 변화되었음을 뚜렷하게 나타냈다. Fig. 4-6은 란탄수산화물의 불소에 대한 흡착반 응 전과 후의 SEM 사진을 나타내고 있다. Fig. 4-7에 대비시켜 나타낸 바와 같이 흡착 후 란탄수산화물의 입자가 흡착 전의 입자에 비해 상대적으로 작아져 흡착반 응으로 란탄수산화물의 입자크기 및 형태가 달라질 수 있음을 보여주고 있다. 이 상의 결과로부터 란탄수산화물의 수산기(아디)와 불소이온(F<sup>-</sup>)이 이온교대반응으로 흡착되었음을 확인할 수 있다.



Fig. 4-5. Effect of pH on the defluoridation capacity of lanthanum hydroxide.



Fig. 4-6. XRD patterns of lanthanum hydroxide before and after fluoride sorption.



Fig. 4-7. SEM images of lanthanum hydroxide (a) before and (b) after fluoride sorption

## 2) 흡착평형

불소이온에 대한 란탄수산화물의 흡착특성을 평가하기 위해 불소이온을 함유하 는 인공폐수를 제조한 후, 이를 대상으로 흡착제의 투여량을 일정한 값으로 고정 하고 흡착질의 농도를 변화시키는 조건과 흡착질의 농도를 일정한 값으로 고정하 고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 각각 흡착평형실험을 수행하여 그 결 과를 다양한 흡착등온식에 적용하였다.

## 가. 흡착질의 농도에 따른 등온흡착

흡착질의 농도변화를 바탕으로 하는 흡착등온실험은 흡착제(La(OH)<sub>3</sub>)의 양을 0.5 g/ℓ 고정시키고 흡착질(F<sup>-</sup>)의 농도를 0.18~180 mg/ℓ의 범위로 다양하게 변화시키 는 조건에서 수행하였다. 흡착실험은 회전식 항온진탕기를 이용하여 온도 25℃, 교반속도 150 rpm, 흡착반응시간 72시간의 조건에서 회분식으로 진행하였으며 흡 착반응 후 상등수를 분리한 다음 불소이온의 농도를 측정, 초기농도와의 차이를 이용하여 흡착량을 산출하였다(식 3-1).

Fig. 4-8은 불소이온의 초기농도(*C<sub>i</sub>*)에 따른 음이온교환수지의 평형흡착량(*q<sub>e</sub>*)변 화를 나타낸 것으로, 용액의 평형 pH가 10.0 이상인 경우에는 초기 불소농도와 흡 착량의 관계가 직선에 가까운 선형적 관계를 보였으나, 용액의 평형 pH가 7.5 이하인 경우 로그곡선으로 변화되는 경향을 보였다. 로그곡선 형태의 흡착등온선은 Giles 등<sup>52)</sup>이 제시한 흡착평형등온선의 분류에 따르면 L형(Langmuir형)에 속한다고 볼 수 있다.



Fig. 4-8. Adsorption isotherms of fluoride on lanthanum hydroxide at various fluoride concentrations and constant dosage of sorbent.

Langmuir 흡착등온식은 흡착의 결합력이 작용하는 것을 단분자층의 두께로 보고 그 이상 분리된 층에서는 흡착이 일어나지 않는다는 모델을 기초로 하여 식을 도 입한 것으로 Langmuir 흡착은 단분자층 흡착이라고 하며 Langmuir 흡착등온식(식 2-3)은 Table 4-1에 나타낸 바와 같이 다양한 형태의 직선식이 제안되어 있다. 그 중 Stum과 Morgan<sup>53)</sup>에 의한 직선식(4-3)과 Weber<sup>54)</sup>에 의한 직선식(4-4)이 가장 널 리 사용되고 있다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{bq_m} \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_m} \text{ (Langmuir-1)}$$
(4-3)

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m b}$$
 (Langmuir-2) (4-4)

Table 4-1. Line	ar forms	of L	angmuir	isotherm	model
-----------------	----------	------	---------	----------	-------

Isothorm	Linoar form	Plot	Paramete	
ISOUICITI	Linear iorni	TIOU	rs	
Langmuir-1	$\frac{1}{1} = \frac{1}{1} \frac{1}{1} + \frac{1}{1}$	$1/q_e$ vs.		
Langmun 1	$q_e = b q_m   C_e$ .	$1/C_e$		
L	$C_{e} = \frac{1}{C} + \frac{1}{C}$	$C_{\!e}/q_{\!e}$ vs.		
Langmuir-2	$\overline{q_e} = \overline{q_m} C_e + \overline{q_m b}$	$C_{e}$		
Longmuin_2	$a = - \frac{1}{e} q_e + a$	$q_e$ vs.	a h	
Langmuir-5	$q_e = -\overline{b} \overline{C_e} + q_m$	$q_e/C_e$	$q_m$ , o	
I an anna in A	$q_e$ _ back back	$q_e/C_e~{ m vs.}$		
Langmuir-4	$\overline{C_e} = -bq_e + bq_m$	$q_e$		
Langmuir-5	1 _ 1 _ 1	$1/C_e$ vs.		
	$\overline{C_e} = bq_m \overline{q_e} = b$	$1/q_e$		

본 연구의 흡착실험결과를 Langmuir 흡착등온식에 적용했을 때 직선을 나타낸다 면 이 흡착실험에서 일어난 흡착은 Langmuir 등온식을 따른다고 할 수 있으며, 이 직선식의 기울기 또는 절편으로부터 구한  $q_m$ 값은 Langmuir 흡착량으로 사용 흡착 제의 이론적인 최대 단분자층 흡착능을 나타낸다.

실험데이타를 Langmuir 흡착등온식에 적용한 결과 Fig. 4-9(a)에 나타낸 바와 같이 전체 농도영역을 하나의 직선식으로 수렴하기 어려운 형태를 보여 본 연구의 실험결과를 Langmuir 흡착등온식으로 표현하기 곤란하였다. 그러나 Langmuir 등온 식 중 Weber의 직선식(Fig. 4-9(b))이 상대적으로 높은 R<sup>2</sup>값(0.9650~0.9999)의 범 위를 보여 본 연구의 실험결과를 더 잘 표현하였다.

Table 4-2는 각 선형식들의 기울기와 절편으로부터 구한  $q_m$ 과 b값을 보여주고 있다. 최대흡착량을 나타내는  $q_m$ 값이 용액의 평형 pH가 7.5 이하인 경우에는 242.2~ 970.87 mg/g, pH<sub>eq</sub>>10.0인 경우 19.61~24.82 mg/g으로 용액의 평형 pH가 낮 을수록  $q_m$ 값이 높게 나타나는 경향을 보였다.

Table 4-2. Langmuir isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various initial fluoride concentrations and constant dosage of sorbent

pH c solution	of	Webe	Weber equation		Stumm-Morgan equation		
	-	q m (mg/g)	b (L/mg)	r <sup>2</sup>	<i>q</i> m (mg/g)	b (L/mg)	r <sup>2</sup>
pH <sub>eq</sub> ≤7.5		242.2	4.509	0.999	970.87	0.322	0.923
pH <sub>eq</sub> >10.0		24.8	0.022	0.965	19.61	0.034	0.893



Fig. 4-9. Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on lanthanum hydroxide at various fluoride concentrations and constant dosage of sorbent.

Langmuir 흡착등온식은 반응속도론에 의거한 균일표면 및 단분자층 흡착이론을 바탕으로 한 이론으로, 실제로는 대부분의 고체표면이 균일하지 않으며 대단히 강 하게 흡착된 경우를 제외하면 흡착된 분자가 고정되어 있다고 보기도 어렵다. 또 흡착량이 아주 적거나 흡착세기가 아주 큰 경우를 제외하면 흡착된 분자사이의 상 호작용을 무시할 수도 없다. 특히 흡착량이 많아 표면이 거의 덮혀 있을 때에는 Langmuir 흡착등온식의 가정을 만족하기 어렵다. 따라서 Langmuir 흡착등온식은 물리흡착보다는 흡착세기가 크고 흡착량이 작은 화학흡착을 나타내는데 적합하다 <sup>55)</sup>. 이에 비해 Freundlich 흡착등온식은 실험의 관찰 및 자료들의 분석을 통해 실 험치들을 수학적인 관계식으로 적절한 지수형의 등온식을 실험적으로 제시한 흡착 등온식이다.

Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식과 같이 식의 형태가 단순하며, 수학 적인 선형화 과정을 통해 등온식에 포함된 매개변수들의 값을 용이하게 결정할 수 있 음은 물론 평형농도가 0에 수렴할 정도의 극히 저농도인 범위를 제외한 대부분의 범위 에서 물리흡착에 의한 액상흡착현상을 정량적으로 해석하는데 매우 우수한 등온식으로 평가되고 있다<sup>34)</sup>.

Freundlich 흡착등온식은 Langmuir 흡착등온식에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 도입하여 유도된 식으로 흡착제에 흡착되는 흡착제의 양과 용액의 농도의 관계는  $q_e = K_F C_e^{1/n}$ 로 정의되며 양변에 로그를 취 하여 1차식으로 변형할 수 있다<sup>56)</sup>.

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{4-5}$$

여기서,  $q_e$ 는 흡착제 단위 중량당 흡착된 흡착질의 양(mg/g),  $K_F$ 와 n은 Freundlich 상수이며,  $C_e$ 는 용액중의 평형 농도(mg/l)를 의미한다. Freundlich 흡착등온식 상수( $K_F$ )는 흡착제의 흡착능에 대한 척도(mg1-(1/n)l1/ng-1)로서 크 면 클수록 흡착능이 양호함을 의미하며, n은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n이 1 이하인 물질은 난흡착성 이다<sup>35)</sup>. 본 연구의 흡착실험 결과에 대한 Freundlich 흡착등온식의 적용 결과는 Fig. 4-10 및 Table 4-4에 제시하였다. *K<sub>F</sub>*값은 흡착용액의 pHeq≤7.5일 때 111.31 mg<sup>1-(1/n)</sup>ℓ<sup>1/n</sup>g<sup>-1</sup>, pH<sub>eq</sub>>10.0일 때 2.16 mg<sup>1-(1/n)</sup>ℓ<sup>1/n</sup>g<sup>-1</sup>로 산출되어 흡착용액의 pH에 따 라 흡착능이 큰 차이를 나타내었다. Freundlich 흡착등온식에서 흡착강도를 나타 내는 1/n값이 0.1<sup>~</sup>0.5 범위이면 흡착이 잘 일어나고 2 이상이면 흡착이 불량하다 고 알려져 있다. 또한 흡착강도(1/n)값이 1 보다 클 경우에는 S형 등온흡착특성을 갖게 되며, 1보다 적을 경우 L형의 등온흡착특성을 갖게 되고 1 일 경우에는 C형 의 등온흡착특성을 갖는 것으로 알려져 있다<sup>57)</sup>.

본 연구의 흡착실험결과에서 얻은 n값은 흡착용액의 pH에 관계없이 모두 2보다 높은 값을 보여 흡착이 쉽게 일어나는 반응임을 알 수 있었다. 또한 흡착용액의 pH<sub>eq</sub>≤7.5일 때 n값이 4.13으로 높은 값을 나타내 pH<sub>eq</sub>>10.0일 때 보다 더 용이한 조건에서 흡착반응이 진행되었음을 알 수 있었다.



Fig. 4-10. Freundlich isothermplot of fluorid sorption on lanthanum hydroxide at various fluoride concentrations and constant dosage of sorbent.

pH solution	of	$K_{\rm F}$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	Π	r <sup>2</sup>
pH <sub>eq</sub> ≤7.5		111.31	4.13	0.596
pH <sub>eq</sub> >10.0		2.16	2.34	0.987

Table 4-3. Fruendlich isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various initial fluoride concentrations and constant dosage of sorbent

Redlich-Perterson 흡착등온식은 평형농도가 극히 저농도인 범위에서 선형등온 식, 고농도의 범위에서 Freundlich 흡착등온식 그리고 지수 β값이 1인 경우에는 Langmuir 흡착등온식으로 전환되는 특징이 있으므로 실험자료들을 비교적 폭 넓게 해석할 수 있다<sup>34)</sup>. Redlich-Perterson 흡착등온식을 Weber의 직선식으로 변형하면 다음 식(4-6)과 같다.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{a_R}{K_R} C_e^{\ \beta} + \frac{1}{K_R}$$
(4-6)

여기서,  $K_R$ 과  $a_R$ 는 Redlich-Perterson 상수,  $C_e$ 는 용액 중의 평형농도(mg/l), β는 Redlich-Perterson 지수,  $q_e$ 는 평형 흡착량(mg/g)이다. 식(4-7)에 나타낸 바 와 같이 Redlich-Perterson 흡착등온식은 3개의 변수  $K_R$ ,  $a_R$ ,  $\beta$ 를 가지는 등온식 이기 때문에  $C_e/q_e$  대  $C_e^{\beta}$ 의 그래프를 이용하여 흡착상수를 직접 구할 수 없다. 따 라서 Sips 흡착등온식에서와 같은 방법으로 평형농도  $C_e$ 의 지수  $\beta$ 값을 0.5~1.0의 범위에서 변화시킨 다음  $C_e/q_e$  대  $C_e^{\beta}$ 의 그래프를 도시하고 그 직선회귀식의 기울 기와 절편으로부터  $K_R$ 과  $a_R$ 를 구한 후, 이들 3개의 변수를 위의 식(4-7)에 대입 하여 이론적  $q_e$ 를 구하고 이를 실험값과 비교하는 방법으로 최적의  $\beta$ 값을 산출하 였다. 본 연구의 흡착등온실험에서 얻은 평형농도  $C_e$ 값을 0.5~1.0의 지수  $\beta$ 값을 이용하여 변환한 다음 Redlich-Perterson 흡착등온식에 적용한 결과를 Fig. 4-11 에 나타내었다. Fig. 4-11은 용액의 pHeq>10.0일 때 불소이온의 Redlich- Perterson 흡착등온식 으로 β값 0.56에서 가장 높은 R<sup>2</sup>값을 갖는 직선을 이루었다. 이 직선식의 기울기 와 절편으로부터 각각 32.78 ℓ/mg과 16.35 ℓ/mg의 K<sub>R</sub>과 a<sub>R</sub> 값을 구할 수 있었 다.

이상의 결과는 란탄수산화물에 의한 불소이온의 흡착거동이 본 연구에서 사용한 흡착질의 농도범위에서 Redlich-Perterson 흡착등온식에 의해 수식화가 가능함을 시사한다.



Fig. 4-11. Radlich-Paterson isotherm plot of fluoride sorption on lanthanum hydroxide at pHeq>10.

#### 나. 흡착제의 투여량 변화에 따른 등온흡착

흡착제 투여량을 변화시키는 조건에서의 흡착등온실험은 흡착질(F<sup>-</sup>)의 농도를 각 각 0.002, 0.005 및 0.008 mol/ℓ로 고정시키고 흡착제(La(OH<sub>3</sub>))의 투여량을 0.1~1.0 g/ℓ의 범위로 변화시키는 조건에서 수행하였다.

Fig. 4-12는 란탄수산화물의 투여량에 따른 불소이온의 평형흡착량 및 흡착제거 율을 나타낸 것으로, 투여량이 증가함에 따라 평형흡착량(Fig. 4-12(a))과 흡착제 거율(Fig. 4-12(b))이 감소하는 형태를 나타내었다. 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도가 0.008 mol/ℓ의 경우, 란탄수산화물을 0.1~0.6 g/ℓ를 투여하였을 때 평형흡착량 은 0.83~123 mg/ℓ, 흡착제거율은 123~251 mg/g을 나타냈다. 또한 란탄수산화물의 투여량이 일정량 증가할수록 불소이온의 평형흡착량이 급격히 감소하는 형태를 보 였으나, 투여량이 일정량 이상이 되면 불소이온의 평형흡착량의 감소는 미미하게 나타났다. 이는 흡착제의 투여량이 증가함에 따라 용액 중에 잔존하는 흡착질의 농도가 감소하면서 흡착제의 흡착사이트에 대해 탈이온교대 성분과 흡착질간은 물 론 용매와 흡착질간의 경쟁이 기하급수적으로 커지기 때문으로 생각된다. 이상의 결과로 불소이온의 평형농도가 1.0 mg/ℓ이하가 되기 위한 란탄수산화물의 투여량 은 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도 0.002, 0.005와 0.008 mol/ℓ일 때 각각 0.2, 0.4 및 0.6 g/ℓ정도임을 알 수 있다.

일정농도의 흡착질을 대상으로 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 흡착 현상을 해석하고 그 결과를 일정량의 흡착제를 바탕으로 흡착질의 농도를 변화시 키는 조건에서의 흡착현상과 비교하기 위하여 상기의 흡착등온선을 다양한 흡착등 온식에 적용시켜 보았다.



Fig. 4-12. Effect of sorbent dose on the defluoridation of lanthanum hydroxide, (a) equilibrium concentration and (b) defluoridation capacity.



Fig. 4-13. Variation of pH depending on different dosage of lanthanum hydroxide.

(1) Langmuir 흡착등온식

흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Langmuir 흡착등온 식에 적용한 결과는 Fig. 4-14에 나타내었다. Fig. 4-14에서 볼 수 있듯이 흡착제 의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선은 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선과는 달리 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도가 0.002 mol/ℓ인 경우 를 제외하고 Langmuir 선형식 모두에서 양호한 직선관계를 이루어 Langmuir 흡착 등온식과 잘 일치하였다. 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선 의 경우 Stum과 Morgan 직선식에서 선형화가 불가능하여 그 흡착현상을 Langmuir 흡착등온식으로 설명하기 어려웠다. 이와 달리 흡착제의 투여량을 변화시키는 조 건에서 얻은 흡착등온선의 경우 Weber의 직선식과 Stum과 Morgan의 직선식 모두 잘 일치되는 특성을 나타내었다. 한편 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도가 0.002 mol/ℓ인 경 우 Stum과 Morgan의 직선으로부터 벗어나는 특성을 보여 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도에 따라 약간 다른 흡착메커니즘이 작용하고 있음을 시사하였다.

이들 Langmuir 흡착등온식의 기울기와 절편으로부터 구한  $q_m$ 과 b값은 Table 4-3 에 나타내었다. 최대 단일층 흡착량을 나타내는  $q_m$ 값은 253.4~617.3 mg/g으로 산 출되었으며, 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도가 0.002 mol/ℓ인 경우를 제외하고 Langmuir 흡착등온식의 직선화 표현방식에 관계없이 모두 비슷한  $q_m$ 값을 보였다. 그러나 이 값들을 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Langmuir 흡착등 온식에 적용했을 때의  $q_m$ 값 242.2~970.87 mg/g와 비교하면 매우 큰 차이를 보이고 있어 흡착실험조건이 달라짐에 따라 그 결과도 매우 다르게 나타날 수 있음을 알 수 있다.



Fig. 4-14. Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on lanthanum hydroxide at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration.

Initial	Weber equation			Stumm-	Morgan equ	ation
conc. (mol/L)	$q_{\rm m}$ (mg/g)	<i>b</i> (L/mg)	r <sup>2</sup>	<i>G</i> m (mg/g)	b (L∕mg)	r <sup>2</sup>
0.002	253.4	2.115	0.999	617.3	0.656	0.894
0.005	262.7	5.228	0.100	276.2	4.763	0.988
0.008	289.8	2.909	0.999	287.4	9.858	0.984

Table 4-4. Langmuir isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration

(2) Freundlich 흡착등온식

흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선을 Freundlich 흡착등 온식에 적용시켜 Fig. 4-15에 나타내었다. 그 결과 Fig. 4-15에 보여지듯이 Freundlich 흡착등온식의 경우 직선식이 이분화되는 경향을 보였다. 또한, Freundlich 흡착등온식의 직선회귀상수 R<sup>2</sup> 값은 0.7568~0.8194로 나타났으며, 흡 착질의 농도를 변화시키는 조건에서 얻은 Freundlich 흡착등온식의 직선에서 많이 벗어나고 있음을 알 수 있다.

Freundlich 상수(K<sub>F</sub>)는 흡착제의 흡착능에 대한 척도로서 그 값이 크면 클수록 흡착능이 양호함을 의미한다. Fig. 4-15의 Freundlich 흡착등온식으로부터 산출한 K<sub>F</sub>값은 125.9~213.1 mg1-(1/n) l 1/ng-1로 나타났다(Table 4-5). 이 값은 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 구한 K<sub>F</sub>값 111.31 mg1-(1/n) l 1/ng-1과는 큰 차이가 있었다. 또한 Freundlich 상수 n 값은 흡착동력의 크기를 나타내는 것으로 일반적 으로 n이 2 이상일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n이 1 이하인 물질은 난흡착성이라고 알려져 있다<sup>35)</sup>. n값 역시 2.65~13.31로 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에서 구 한 n값 4.13비해 흡착질(F<sup>-</sup>)의 초기농도가 0.002 mol/l 인 경우를 제외하고 높게 나타나 흡착질의 농도를 일정하게 고정하고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에 서의 흡착반응이 일정량의 흡착제를 바탕으로 흡착질의 농도를 변화시키는 조건에 서의 흡착반응에 비해 상대적으로 흡착반응이 용이함을 시사하였다.



Fig. 4-15. Freundlich isotherm plots of fluoride sorptio on lanthanum hydroxide at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration.

	and constant initial fluoride	concent	ration
Initial	$K_{\rm r}  ({\rm ma}/{\rm a}) ({\rm l}/{\rm ma})^{1/{\rm n}}$	n	$r^2$
conc.	//⊧ (iiig/g/(L/iiig)		1
0.002 M	125.9	2.65	0.757
0.005 M	167.9	7.32	0.762
0.008 M	213.1	13.31	0.819

Table 4-5. Fruendlich isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration

(3) 흡착속도

흡착질이 흡착제에 흡착되는 속도는 흡착공정설계에 있어서 흡착능 못지않게 중 요하다. 흡착 동역학의 연구는 흡착반응의 반응경로와 메커니즘을 예견하는 것으 로서 상당히 중요하며, 고-액 경계면에서 흡착제에 대한 흡착질의 제거속도를 설 명한다. 흡착제 표면에서 흡착질의 흡착량을 정확하게 측정한다는 것은 어려운 일 이므로, 액상흡착현상을 보다 명확하게 이해하기 위해서는 일정한 형태의 용기 내 에서 흡착질과 흡착제를 일정시간동안 접촉시킨 후 흡착질의 농도변화를 통해 흡 착량을 측정하여 흡착속도를 추산할 수 있다. 일반적으로 다공성 흡착제에 의한 흡착질의 제거속도는 물질이동(mass transfer)속도에 의해 결정된다<sup>58)</sup>.

란탄수산화물에 의한 불소의 흡착속도실험은 불소를 각각 0.002, 0.005, 0.008 M을 함유하는 1 L 용액에 불소 0.5 g 씩 투여하고 반응온도 25℃, 35℃ 및 45℃에 서 150 rpm의 속도로 교반하면서 3일동안 각 시간별로 분석하였다. 각 흡착반응시간 별로 불소 농도를 분석하고 이를 초기 농도와 비교하여 흡착량을 구하였다(식 3-1).

Fig. 4-16~18은 각각 흡착 시간에 따른 상등수의 흡착질 농도, t시간 후 농도/ 초기농도, 란탄수산화물 1 g당 불소의 흡착량을 나타낸 것이다. Fig. 4-16에 흡착 반응온도 25℃에서 세 가지 다른 불소 초기 농도를 함유한 용액에 대한 흡착량을 나타내었다. 불소의 농도가 증가 할수록 흡착 평형에 도달하는 시간은 더 증가하 였으며, 가장 낮은 농도(0.002M)에서는 4 시간에 흡착평형에 도달하였고 0.008 M 의 경우 72시간에도 흡착평형에 도달하지 않았다. 또한 Fig. 4-17과 4-18에 나타낸바와 같이 반응온도 35℃와 45℃에서도 흡착평 형에 도달하기 위한 흡착시간은 불소의 초기 농도가 낮을수록 짧았다. 불소 초기 농도가 0.008 M일때 흡착평형에 도달하는 시간은 반응온도가 45℃에서 16시간, 3 5℃에서 21시간, 25℃에서는 72시간이상으로 나타났으며, 란탄수산화물에 의한 불 소의 흡착반응은 흡열반응이었다. Fig. 4-19~21은 각각 흡착 시간에 따른 상등수 의 흡착질 농도, t시간 후 농도/초기농도, 란탄수산화물 1 g당 불소의 흡착량을 흡착온도별로 비교하여 나타낸 것이다. 흡착질 농도 및 반응시간 등 동일한 흡착 조건에서 흡착반응온도가 높을수록 흡착 평형에 도달하는 시간이 짧았다.



Fig. 4-16. Kinetic plots of fluoride sorption on lanthanum hydroxide at 25℃.



Fig. 4-17. Effect of initial concentration to sorption rate of fluoride on lanthanum hydroxide (35℃).



Fig. 4-18. Effect of initial concentration to sorption rate of fluoride on lanthanum hydroxide ( $45^{\circ}$ C).



Fig. 4-19. Adsorption amounts of fluoride on lanthanum hydroxide according to contact time and temperature of adsorbate.



Fig. 4-20. Adsorption amounts of fluoride on lanthanum hydroxide according to contact time and temperature of adsorbate.



Fig. 4-21. Adsorption amounts of fluoride on lanthanum hydroxide according to contact time and temperature of adsorbate.

(4) 1차 흡착속도식

란탄수산화물과 불소의 흡착반응속도에 대한 정량적 정보를 얻기 위해 1차 반응 속도모델(pseudo-first-order kinetic model)과 2차 반응속도 모델 (pseudo-second-order kinetic model)을 사용하여 분석하였다.

1차 반응속도식은 1898년 Lagergren에 의해 흡착제와 흡착질간의 반응속도와 평 형상태의 흡착량의 관계를 밝히기 위해 경험적으로 제시되었으며, 수용액상의 용 해제로부터 용질의 흡착과정을 알기위해 가장 널리 사용되는 속도식 중 하나이다 <sup>42)</sup>. 식(2-11)을 다음과 같이 변형시켜 적용하였다.

 $\ln \frac{q_e - q}{q_e} = -K_1 t \text{ (type 1)}$ (4-7)

 $\ln(q_e - q) = \ln q_e - K_1 t \text{ (type 2)}$ (4-8)

여기서,  $K_1$ 은 1차 반응속도 상수(min-1),  $q_e$ 는 평형상태에서 흡착제 단위 g당 흡착량(mg/g), q는 반응시간 t에서의 흡착량(mg/g), t는 시간(min)을 의미한다.

흡착속도실험결과를 각 온도별로 식(4-12)에 적용시켜 Fig. 4-22, Fig. 4-23 및 Fig. 4-24에 각각 나타내었다.

Fig. 4-22에서 볼 수 있듯이 반응온도 25℃에서 불소에 대한 란탄수산화물의 흡 착반응은 0.002M의 경우 240분, 0.005M과 0.008M은 480분까지 1차 속도식에 따르 고 초기농도가 낮을수록 속도상수가 큰 값을 나타내었다. 또한, 0.002M의 경우 240분, 0.005M과 0.008M은 480분 이후의 반응에서는 0점을 통과하지 않고 직선의 형태가 이원화되어 1차 속도식에 따른다고 설명하기 어려웠다. 그리하여 1차 속도 식을 따르는 시간 전과 후로 구간을 나누고 그 구간에서 구한 직선회귀식으로부터 산출한 *K*1과 *qc*값을 Table 4-6에 나타내었다.

이러한 결과로부터 란탄수산화물에 대한 불소의 흡착반응은 반응시간을 초기농 도에 따라 첫 번째 구간과 두 번째 구간으로 나누어 설명할 수 있는데, Table 14 에서 볼 수 있듯이 첫 번째 구간의 직선으로부터 얻은 R<sup>2</sup>값이 0.985~1.000로 1차 속도모델에 잘 따르는 것을 알 수 있었으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터 얻 어진 각각의 초기농도에 대한 흡착속도상수(*K*<sub>1</sub>)와 평형상태에서의 흡착량(*q<sub>e</sub>*)은 온도가 높을수록 큰 값을 나타내었다(Fig. 4-23, Fig. 4-24). 이는 반응 온도가 높을수록 흡착질이 흡착제에 접촉할 기회가 많아질 뿐만 아니라 흡착제 표면과 용 액간의 반응이 잘 일어나기 때문으로 판단된다. 1차 속도식으로부터 구한 이론적  $q_e$ 값과 실험으로부터 얻은  $q_e$ 값을 비교했을 때 차이를 나타내 란탄수산화물에 의 한 불소의 흡착반응을 1차 속도모델로 설명하기 어려웠다.

이상과 같이 1차 반응속도식을 적용한 결과, 불소에 대한 란탄수산화물의 흡착 반응시간에 따라 직선이 이원화되는 현상을 보여 전체반응시간을 포괄적으로 표현 할 수 있는 속도상수를 얻기 어려웠다.



Fig. 4-22. Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by lanthanum hydroxide.



Fig. 4-23. Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by lanthanum hydroxide.



Fig. 4-24. Pseudo-first-order kinetic fits of fluoride by lanthanum hydroxide.
C <sub>o</sub> (mol/	Temperatu	Experiment	Pseudo-first-order kinetic model					
L)	re (°C)	(ma/a)	$k (min^{-1})$	<i>a</i>	<i>r</i> <sup>2</sup>	First	linear	
	(0)	$q_{\rm e}$ (mg/g)	<b>K</b> <sub>1</sub> (11111)	<i>q</i> (mg/g)	. /	(min)*	Inical	
0.002	25	75.4	2.13×10 <sup>-</sup>	120.9	0.986	0-240		
			2					
	35	75.7	1.05×10 <sup>-</sup>	391.1	1.000	0- 60		
			1					
	45	75.8	-	-	-	< 60		
0.005	25	172.8	2.25×10 <sup>-</sup>	145.9	0.999	0-480		
			3					
	35	174.1	1.00×10 <sup>-</sup>	193.0	0.992	0-360		
			2					
	45	175.4	2.16×10 <sup>-</sup>	170.0	0.996	0-240		
			2					
0.008	25	237.3	1.13×10 <sup>-</sup>	220.3	0.985	0-480		
			3					
	35	254.2	2.10×10 <sup>-</sup>	200.9	0.992	0-480		
			3					
	45	257.8	5.20×10 <sup>-</sup>	189.4	0.996	0-360		
			3					

Table 4-6. Pseudo-first-order kinetic parameters for fluoride sorption on lanthamum hydroxide

\* Parameters determined using only first linear portion at kinetic plots of ln(qe-q)vs.t

(5) 2차 반응속도식(pseudo-second-order kinetic model)

2차 반응속도식은 고체상의 흡착평형능력을 바탕으로 하고 있으며, Ho와 Mckay<sup>41)</sup>에 의해 다음 식 (4-9)와 같이 표현되었다.

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \tag{4-9}$$

여기서,  $K_2$ 는 2차 반응속도 상수(g/mg·min),  $q_e$ 는 평형상태에서 흡착제 단위 g 당 흡착량 (mg/g),  $q_t$ 는 반응시간 t에서의 흡착량(mg/g), t는 시간(min)을 의미한 다. 2차 속도반응식은 Table 4-7에 나타낸 바와 같이 6가지 형태의 직선식으로 변 형시켜 적용할 수 있는데, 그 중에서 Type 1이 가장 보편적으로 사용되고 있으며, 이 직선의 기울기와 절편으로부터  $K_2$ , h 및  $q_e$ 값을 구할 수 있다. 여기서 h(mg/g·min)는 초기 흡착율을 나타내며, 다음과 같은 식을 통해 구할 수 있다<sup>42)</sup>.

$$h = K_2 q_e^2 \tag{4-10}$$

불소에 대한 란탄수산화물의 흡착실험결과를 2차 속도반응식 Type 1에 적용한 결과는 반응온도별로 Fig. 4-25, Fig. 4-26 및 Fig. 4-27 에 나타내었다. 직선식 Type 1로부터  $K_2$ , h,  $q_e$ 값을 산출하여 Table 4-8에 나타내었다. Type 1식은 Table 4-8에 나타낸 바와 같이 R<sup>2</sup>값이 0.999~1.000로 2차 속도반응식에 잘 따르는 것으로 나타났으며, 평형상태에서의 흡착량을 나타내는 이론적  $q_e$ 값이 실험을 통해 얻은  $q_e$ 값과 비교적 잘 일치하고 있다. 또한 실험을 통해 얻은  $q_e$ 값과 Type 1의 직선으 로부터 얻은 이론적  $q_e$ 값 모두 초기 불소의 농도가 증가할수록 증가한다는 사실로 부터 란탄수산화물에 의한 불소의 흡착반응이 2차 속도모델에 잘 따른다는 것을 알 수 있었다.

Type 2의 직선식에 적용한 결과, R2값이 0.9798~0.9905로 Type 1에 비해 낮았지 만, 이 직선식으로부터 얻은 이론적  $q_e$ 값을 실험을 통해 얻은  $q_e$ 값과 비교하였을 때 초기 질산성질소농도가 증가할수록  $q_e$ 값이 증가하는 경향을 보였다.

Type	Linear form	Plot	Parameters
Type 1	$\frac{t}{q} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$t/q{ m vs.}t$	
Type 2	$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_e} + \frac{1}{K_2 q_e^2} \frac{1}{t}$	1/q vs. $1/t$	
Type 3	$q = q_e - \frac{1}{K_2 q_e} \frac{q}{t}$	q vs. $q/t$	- V 1
Type 4	$\frac{q}{t} = K_2 q_e^2 - K_2 q_e q$	$q/t{ m vs.}q$	$q_e, \kappa_2, \kappa$
Type 5	$\frac{1}{t} = -K_2 q_e^2 - K_2 q_e^2 \frac{1}{q}$	1/t vs. $1/q$	
Type 6	$\frac{1}{q_e-q} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$	$1/(q_e\!-\!q)$ vs. $t$	

Table 4-7. Linear forms of the pseudo-second-order kinetic model

이상과 같이 란탄수산화물의 불소 흡착반응에 대한 결과를 1차 속도반응식과 2 차 속도반응식에 각각 적용해 본 결과, 반응온도 25℃에서 0.002M의 경우 흡착반 응시간 240분, 0.005M과 0.008M은 480분까지 1차 속도반응식을 따르고 그 이후부 터는 2차 반응속도반응식을 따르는 것을 알 수 있었다. 이상의 결과는 란탄수산화 물에 의한 불소의 흡착반응이 반응시간이 첫 번째 구간과 두 번째 구간이 서로 다 른 메커니즘에 의해 지배되고 있음을 나타낸다고 볼 수 있다. 이처럼 반응속도모 델에서 보여지는 흡착반응시간별 흡착메커니즘의 차이를 규명하기 위해 확산모델 을 적용해보았다.



Fig. 4-25. Pseudo-second-order kinetic fits of fluoride by lanthanum hydroxide.



Fig. 4-26. Pseudo-second-order kinetic fits of fluoride by lanthanum hydroxide.



Table 4-8. Pseudo-second-order kinetic parameters for fluoride sorption on lanthamum hydroxide

C(mol/l)	Temperature	Experiment	Pseudo-second-c	order kineti	c model
$G_0(11101/L)$	(°C)	$q_{ m e}$ (mg/g)	k <sub>2</sub> (g/mgmin)	$q_{ m e}$ (mg/g)	$r^2$
0.002	25	75.4	5.97×10 <sup>-3</sup>	75.5	1.000
	35	75.7	6.25×10 <sup>-3</sup>	75.8	1.000
	45	75.8	2.34×10 <sup>-2</sup>	75.6	1.000
0.005	25	172.8	3.74×10 <sup>−5</sup>	173.2	0.999
	35	174.1	1.18×10 <sup>−4</sup>	176.8	0.999
	45	175.4	5.53×10 <sup>−4</sup>	175.4	1.000
0.008	25	237.3	1.31×10 <sup>-5</sup>	246.4	0.999
	35	254.2	2.51×10 <sup>-5</sup>	263.6	0.999
	45	257.8	7.51×10 <sup>-5</sup>	261.3	1.000

(6) 확산모델

일반적으로 다공성 흡착제에 의한 흡착질의 제거속도는 물질확산(mass transfer)속도에 의하여 결정이 되는데, 흡착질의 확산경로는 크게 외부확산과 내 부확산으로 분류되고 내부확산은 세공확산과 세공표면확산으로 나눌 수 있다.

외부확산모델(External diffusion model)은 막확산모델 또는 경막확산모델 (Film diffusion model)이라고도 하며<sup>59)</sup>에 의해 제안되었다. 식(2-13)을 다음과 같이 변형하여 적용하였다.

$$-\ln\frac{C}{C_0} = k_s \frac{A}{V}t \tag{4-11}$$

여기서,  $k_s$ 는 액막물질이동계수,  $k_sA$ 는 총 외부이동계수, t는 시간(sec)을 의미 한다.

불소에 대한 란탄수산화물의 반응속도실험을 외부확산모델에 적용한 결과는 Fig. 33에 나타내었다. Fig. 33에 나타낸 바와 같이 반응초기에는 반응이 신속하 게 이루어지다가 20분이 경과하게 되면 반응이 느리게 이루어지는 것을 알 수 있 었다. 20분 이전의 반응시간에 대한 직선의 기울기로부터 산출한 값을 Table 4-9 에 나타내었으며, 총 외부이동계수( $k_sA$ )가 초기농도에 상관없이 거의 비슷하게 나 타났다. 이것은 흡착반응이 워낙 빠르게 이루어지기 때문에 초기 질산성질소의 농 도와 상관없이 총 외부이동계수가 비슷하게 산출된 것을 알 수 있었다.

내부확산모델(Internal diffusion model)은 세공 내 확산모델(Intraparticle diffusion model))이라고도 하며, Weber와 Morris(1963)의해 제안되었다. 이 식은 다음과 같다.

$$q_t = K_{id} t^{1/2} (4-12)$$

q 대  $t^{1/2}$ 로 도시하였을 때 0점을 통과하는 직선의 형태를 보이면 흡착반응이 내 부확산에 의해 지배된다고 할 수 있으며, 이 직선의 기울기로부터  $K_{id}$ 값을 얻을 수 있다. 여기서,  $q_t$ 는 시간 t에서의 흡착량(mg/g),  $K_{id}$ 는 세공 내 확산속도상수, t는 시간(min)을 의미한다. 흡착속도실험 결과를 내부확산모델에 적용한 결과는 각각의 반응온도에 따라 Fig. 4-28, Fig. 4-29 및 Fig. 4-30에 나타내었다. 그림에 나타낸 바와 같이 반응 온도 45℃의 초기농도 0.002 M의 경우를 제외하고 모두 직선의 형태가 이원화되었 으며, 이러한 현상은 Hamdaoui<sup>60)</sup>의 연구에서도 볼 수 있었다. 이 연구에 따르면, 첫 번째 직선은 액체의 막분산 이동에 의한 것이고 두 번째 직선은 세공확산에 의 해 흡착이 일어났다고 할 수 있다. 불소가 반응시간 초기에는 막분산 이동에 의해 란탄수산화물 표면에서 흡착이 되고, 일정 반응시간 이후부터는 세공 내 확산을 통해 흡착반응이 느리게 일어나 직선이 이원화되는 형태를 나타낸 것이다.

첫 번째 직선의 절편으로부터 경계층의 두께에 대한 정보를 얻을 수 있는데, 절 편의 값이 클수록 경계층에 더 큰 영향을 준다. 다시 말해서, 절편의 값이 증가함 에 따라 흡착질이 흡착제를 둘러싸고 있는 경계층을 분자확산을 통하여 이동하는 유체의 흐름에 따라서 흡착질이 흡착제로 이동하는 거리의 변화가 생기는데 유체 의 흐름이 크면 클수록 흡착질이 흡착제로 이동하는 거리는 단축되어 경계층에 흡 착되는 흡착질의 양이 더 많아진다는 것이다. Fig. 4-28~4-30과 Table 4-9에 나타 낸 바와 같이 불소의 초기농도가 클수록 속도상수가 작아지고 란탄수산화물의 흡 착량은 많아지는 것을 알 수 있다.

두 번째 직선은 세공 내 확산에 관한 것으로 이 직선으로부터 얻은 속도상수는 Table 4-9에 나타낸 바와 같이 첫 번째 직선으로부터 얻은 속도상수에 비해 2 배~5,000배정도 낮은 값을 나타내었다.

흡착속도실험을 속도모델과 확산모델에 적용해 본 결과, 란탄수산화물의 불소 흡착속도가 흡착반응시간에 따라 1차 속도반응에서 2차 속도반응으로 이원화되는 경향을 알 수 있었으며, 이를 확산모델에 적용할 경우 1차 속도식에 따르는 초기 흡착반응은 흡착질의 외부확산에, 2차 속도식에 따르는 후기 느린 흡착반응은 내 부확산, 즉 세공내 확산에 의해서 일어남을 알 수 있었다.



Fig. 4-28. Intraparticle diffusion plots of fluoride sorption on lanthanum hydroxide.



Fig. 4-29. Intraparticle diffusion plots fluoride sorption on lanthanum hydroxide.



Fig. 4-30. Intraparticle diffusion plots of fluoride sorption on lanthanum hydroxide.

C <sub>o</sub> (mol/L)	Temperature (℃)	First linear portion			Second linear portion		
		k <sub>id,1</sub>	C <sub>1</sub> (mg/g)	$r^2$	k <sub>id,2</sub>	C <sub>2</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>
0.002	25	5.102	0.12	0.948	0.001	75.35	0.688
	35	7.037	20.54	1.000	0.005	75.28	0.829
	45	0.050	74.94	1.000	0.003	75.35	0.950
0.005	25	5.354	8.62	0.999	0.459	145.0	0.813
	35	8.012	13.78	0.946	0.019	172.9	0.965
	45	13.88	13.28	0.998	0.001	174.8	0.911
0.008	25	5.239	23.41	0.998	2.019	106.9	0.993
	35	7.502	27.92	0.995	0.368	230.5	0.980
	45	10.37	43.86	0.985	0.133	249.1	0.999

Table 4-9. Intraparticle diffusion model parameters

#### (7) 흡착에너지

흡착에너지는 흡착이 일어나는 반응에서의 열역학적인 특성과 흡착과정을 이해 하는데 있어 중요하다. Gibbs의 자유에너지 변화를 통해서 흡착반응이 자발적인 변화를 일으킬 수 있는지의 여부를 알 수 있고, Dubinin-Radushkevich 흡착등온식 을 통해 흡착에너지와 그 에너지로부터 흡착과정이 물리흡착인지 이온교환인지 알 수 있으며, Temkin 등온식을 통해 흡착에너지변화량을 알 수 있다<sup>61)</sup>. Dubinin-Radushkevich(D-R) 흡착등온식은 흡착에너지를 구하거나 흡착메커니즘 을 이해하는데 있어 가장 널리 사용되고 있다. D-R 흡착등온식은 다음과 같은 직 선식으로 표현된다.

$$\ln q = \ln q_m - k\varepsilon^2 \tag{4-13}$$

여기서,  $q_m$ 는 최대흡착량(mol/g), k는 흡착에너지 상수(mol2/kJ2),  $\epsilon$ 은 Potential 에너지[RT ln(1+1/ $C_e$ )], R은 기체상수(kJ/mol K), T는 절대온도(K)를 의미한다.  $\ln q$ 대  $\epsilon^2$ 을 그래프에 도시하여 직선이 되면 절편과 기울기로부터 최대 흡착량과 흡착에너지를 구할 수 있다. 흡착에너지는 D-R 흡착등온식의 기울기에 해당하는 흡착에너지 상수 k를 이용하여  $E = (-2k)^{-0.5}$ 을 이용하여 구할 수 있으 며, 흡착에너지가 8~16 kJ/mol이면 흡착과정을 이온교환으로 설명할 수 있다<sup>45)</sup>.

란탄수산화물에 대한 불소의 등온흡착거동을 D-R 등온식에 적용하여 Fig. 4-31 과 Fig. 4-32에 나타내었으며, 등온식으로부터 구한 최대흡착량 및 흡착에너지를 Table 11과 Table 4-10에 정리하였다. 일정량의 흡착제를 바탕으로 흡착질의 pH를 변화시키는 조건에서 얻은 흡착등온선에 대한 D-R 흡착등온식(Fig. 4-31)은 초기 흡착질의 pH≤7.5일때 때 직선에서 벗어나는 특성을 나타냈다. 그 절편으로 구한 최대흡착량  $q_m$ 값은 0.021 mol/g으로 나타났으며, 흡착질의 pH>10.0 일때 D-R 등온 식에서는 최대흡착량  $q_m$ 값이 0.002 mol/g으로 산출되었다. 특히 흡착질의 pH≤7.5 의 경우 D-R 흡착등온식에 적용할 경우 직선이 이원화되었으며 첫 번째 구간의  $q_m$ 값에 비해 두 번째 구간의  $q_m$ 값이 34배 이상 높게 나타나 그 신뢰성을 인정하기 어려웠다.

흡착질의 농도와 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서 흡착실험을 실시한 후 란탄수산화물에 대한 불소의 등온흡착거동을 D-R 등온식에 적용하여 Fig. 4-32에 나타내었으며, 등온식으로부터 구한 최대흡착량 및 흡착에너지를 Table 4-11에 정 리하였다. 흡착질의 초기 농도가 0.002M 일때 D-R 등온식으로부터 구한 흡착에너 지는 5.81~16.22 kJ/mol, 0.005 M의 경우 11.18~40.82 kJ/mol, 0.008M의 경우 13.61~40.82 kJ/mol으로 나타났다. 따라서 이온교환반응을 나타내는 에너지 범위 8~16 kJ/mol과 약간의 차이를 나타내 란탄수산화물에 의한 불소의 흡착과정을 이 온교환 반응만으로 설명하기 어려웠다.



Fig. 4-31. Dubinin-Radushkevich isotherm plots determined with equilibrium data obtained at various initial fluoride concentrations and constant dosage of sorbent.

pH of solution	C <sub>0</sub> (mg/L)	E (kJ/mol)	$q_{\rm m}~({ m mol/g})$	$r^2$
$pH_{eq} \leq 7.5$	10-170	16.77	0.021	0.760
	10-90	9.39	0.445	0.960
	90-170	32.10	0.013	0.867
pH <sub>eq</sub> >10.0	10-170	9.21	0.002	0.975

Table 4-10. Dubinin-Radushkevich isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various initial fluoride concentrations and constant dosage of sorbent

Table 4-11. Dubinin-Radushkevich isotherm parameters determined with equilibrium data obtained at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration

C <sub>0</sub> (mol/L)	Sorbent dose (g/L)	E (kJ/mol)	$q_{\rm m}~({\rm mol/g})$	$r^2$
0.002	0.1-0.4	16.22	0.024	0.969
	0.5-1.0	5.81	926.8	0.970
0.005	0.1-0.5	40.82	0.015	0.995
	0.6-1.0	11.18	0.181	1.000
0.008	0.1-0.6	40.82	0.016	0.997
	0.7-1.0	13.61	0.107	0.998



Fig. 4-32. Dubinin-Radushkevich isotherm plots determined with equilibrium data obtained at various dosages of sorbent and constant initial fluoride concentration.

#### (8) 흡착열역학

흡착에너지에 대한 열역학 자료를 얻기 위하여 란탄수산화물을 이용하여 불소의 초기농도가 50 mg/L인 인공폐수를 대상으로 흡착반응온도 25℃, 35℃ 및 45℃에서 흡착평형실험을 실시하고 그 결과를 Van't Hoff 식에 적용하여 열역학 상수들을 산출하였다<sup>47)</sup>.

평형에서 표준 Gibbs 자유에너지의 변화( $\Delta G^0$ )와 흡착평형상수( $K_c$ )의 관계는  $\Delta G^0 = -RTlnK_c$ 로 표시되고,  $\Delta G^0$ 와 표준엔탈피( $\Delta H^0$ ) 및 표준엔트로피( $\Delta S^0$ ) 변화관계는  $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 로 표시되므로 다음 식 (4-14)이 성립한다.

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \tag{4-14}$$

흡착평형상수  $K_c$ 는  $q_e/C_e$ 로 정의된다. 위 식에서 흡착평형상수의 대수값과 절대 온도의 역수간에는 직선관계가 있으며, 직선의 기울기와 절편으로부터  $\Delta H^0$ 와  $\Delta S^0$ 를 구할 수 있다. 흡열반응에서는  $\Delta H^0 > 0$  이므로 식 (4-14)의 도시에서 기 울기가 음으로 되어 온도가 높을수록 평형상수는 커질 것이나, 발열반응에서는  $\Delta H^0 < 0$  이므로 온도가 증가할수록 평형상수는 감소할 것이다.  $\ln K_c$  대 1/T의 직선회귀식을 Fig. 4-33에 나타낸 결과 유의한 수준의 r<sup>2</sup>(>0.821) 값을 얻을 수 있 었다.

회귀직선의 기울기와 절편으로부터 계산된 △H<sup>0</sup>와 △S<sup>0</sup>, △G<sup>0</sup>를 Table 4-12에 나타냈다. 초기 흡착질 농도 0.002 M 에서 △H<sup>0</sup>은 21.52 kJ/mol으로 △S<sup>0</sup>은 176.80 J/mol K로 나타났으며, 25℃에서 △G<sup>0</sup>값은 -31.17 kJ/mol로 계산되었다. 초기 흡착질 농도 0.005M에서 △H<sup>0</sup>은 14.24 kJ/mol으로 △S<sup>0</sup>은 129.30 J/mol K로 나타났으며, 25℃에서의 △G<sup>0</sup>값은 -24.30 kJ/mol로 계산되었다. 또한, 초기 흡착 질 농도 0.008M에서 △H<sup>0</sup>은 11.39 kJ/mol으로 △S<sup>0</sup>은 113.41 J/mol K로 나타났으 며, 25℃에서의 △G<sup>0</sup>값은 -22.40 kJ/mol로 계산되었다. 양의 △H<sup>0</sup>값과 음의 △G<sup>0</sup>은 란탄수산화물에 의한 불소의 흡착반응이 흡열반응이며 자발적임을 의미한 다.



Fig. 4-33. Thermodynamic plots for sorption of fluoride on lanthanum hydroxide

(mol/L)	$\Delta H^{ m o}$	$\Delta S^{\circ}$	$\Delta G^{\circ}$ (kJ/mol) at studied temp.			_2	
0 <sub>0</sub> (111017L)	(kJ/mol)	(J/mol K)	25 °C	35℃	45℃	- /	
0.002	21.52	176.80	-31.17	-32.05	-33.82	0.981	
0.005	14.24	129.30	-24.30	-24.94	-26.23	0.999	
0.008	11.39	113.41	-22.40	-22.97	-24.10	0.999	
C <sub>e</sub> =0*	71.17	328.25	-26.64	-29.92	-33.21	0.936	
b <sub>M</sub> **	15.90	137.10	-24.96	-26.33	-27.70	0.821	

Table 4-12. Thermodynamic parameters for sorption of fluoride on lanthanum hydroxide

\*K<sub>d</sub> was determined from the slope of the plot  $\ln(q_e/C_e)$  vs.  $C_e$  at differen ttemperatures and extrapolating to zero  $C_e$  according to Khan and Singh method [25]. \*\* Langmuir constant ( $b_M$ ) was used as the thermodynamic equilibrium constant.

(9) 활성화 에너지

흡착반응을 위한 활성화에너지(Ea)를 구하기 위해 서로 다른 온도에서 구한 2차 흡착속도상수(k2)를 Arrhenius식에 적용시켜 Fig. 4-34와 Table 4-13에 나타냈다<sup>47)</sup>

 $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{4-15}$ 

Fig. 4-34에 나타낸 바와 같이 흡착질의 초기농도 변화와 상관없이 In*k*₂와 1/T 는 유의한 수준의 직선회귀상수(r<sup>2</sup>≥0.972)를 갖는 직선적 관계를 나타내었다. 이 직선회귀식의 기울기를 이용하여 계산한 활성화에너지 E<sub>a</sub>는 53.40~68.67 kJ/mol 이었다. 활성화에너지의 크기는 흡착형태에 대한 정보를 제공한다. 즉, 낮은 활성 화에너지는 물리흡착의 특성이며, 높은 활성화에너지는 화학흡착과 관련이 있다. 일반적으로 물리흡착의 활성화에너지는 보통 4.2 kJ/mol을 초과하지 않는 것으 로 알려져 있다. 비활성화학흡착은 활성화에너지가 거의 0에 가까운 반면 흡착속도 가 온도 의존성인 활성화학흡착반응의 활성화에너지는 보통 8.4~83.7 kJ/mol의 범위를 나타낸다<sup>48,49)</sup>. 따라서 란탄수산화물의 불소흡착반응에서 구한 활성화에너지 는 활성화학흡착반응과 동일한 수준임을 알 수 있다.



Fig. 4-34. Arrhenius plot for fluoride sorption on lanthanum hydroxide

C <sub>o</sub> (mol/L)	<i>E</i> a (kJ/mol)	r²
0.002	53.40	0.982
0.005	65.34	0.999
0.008	68.67	0.972

Table 4-13. Activation energies for sorption of fluoride on lanthanum hydroxide

(10) 흡착경쟁

공존하는 음이온이 란탄수산화물과 PA(강염기성 음이온 교환수지)의 불소 흡착 능에 미치는 영향을 상호 비교하여 보았다. Fig. 4-35는 란탄수산화물과 PA의 불 소 흡착능에 미치는 공존 음이온들의 영향을 보여주고 있다. 흡착실험은 불소이온 20 mg/L와 CI<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO4<sup>2-</sup> 및 SO4<sup>2-</sup>이온 중 하나가 0~100 mg/L 공존하는 조건에서 실시하였다. 란탄수산화물의 불소 흡착능에 미치는 공존 음이온의 영향 은 전혀 나타나지 않았으며, 란탄수산화물이 F<sup>-</sup>이외의 다른 음이온성분과 치환하지 않음을 알 수 있다. 즉 란탄수산화물의 경우 공존 음이온에 대한 흡착능이 전혀 없이 오직 불소이온만을 흡착 제거하는 특이성을 보였다. 란탄수산화물에 의한 불 소의 선택 흡착 제거율은 거의 100%로 나타나 그 흡착능 및 선택성이 우수하였다. 반면, PA의 불소흡착능에 미치는 공존음이온의 영향은 SO4<sup>2-</sup> > HPO4<sup>2-</sup> > CI<sup>-</sup> > NO3<sup>-</sup> > HCO3<sup>-</sup> 순으로 높게 나타나, PA는 F<sup>-</sup>뿐만 아니라 SO4<sup>2-</sup> 또는 NO3<sup>-</sup> 등 공존하는 음이온 에 영향을 많이 받았다. 불소이온 농도 대비 5배의 다른 음이온이 공존하는 조건에 서 PA의 불소 흡착량 감소율은 HCO3<sup>-</sup>가 40%로 그 영향이 가장 작게 나타났으며, SO4<sup>2-</sup>의 경우 약 95%로 그 영향이 크게 나타났다.



Fig. 4-35. Effect of competing anions on the defluoridation capacity of lanthanum hydroxide.

(11) 탈착 및 재생효율

흡착제로서 란탄수산화물의 재생활용율을 고찰하기 위해 란탄수산화물을 대상으 로 불소이온의 흡착과 재생실험을 반복하였다. 흡착실험은 30 mg/L의 불소이온을 함유하는 인공폐수 1 L에 흡착제를 투여하고 48시간 교반시키는 방식으로, 재생실 험은 불소가 흡착된 란탄수산화물을 0.1~2.0N NaOH용액에 투여하고 1시간동안 교 반시켜 탈착시킨 후 여과하여 여과액은 분석시료로, 여과된 란탄수산화물은 증류 수로 세척하고 건조한 다음 다시 흡착제로 사용하는 방식으로 수행하였다. Fig. 4-36에 나타낸 바와 같이 불소의 탈착효율은 NaOH 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 N로 증가시킴에 따라 25, 43, 70, 85, 87, 88%로 증가하였다. 탈착효율의 증 가율과 경제성을 고려할 때 비록 탈착률이 90%에 미치지 못하는 문제점은 있지만 NaOH 농도 1.0N이 가장 효율적인 것으로 판단된다. 란탄수산화물의 재생횟수별 흡 착량 및 흡착효율은 Fig. 4-37에 나타낸 바와 같다. 재생횟수에 따른 흡착능의 변 화는 재생초기에는 90%의 흡착능을 보였으며, 재생횟수가 증가함에 따라 감소하여 5회 반복 재생할 경우 58%의 흡착능을 나타냈다. 이상의 실험결과로부터 불소흡착 에 사용된 란탄수산화물을 NaOH 용액으로 처리할 경우 재생할 수 있음을 알 수 있 었다.



Fig. 4-36. Desorption efficiency of fluoride from fluoride-loaded lanthanum hydroxide with concentration of NaOH.



# 3. 수산화아파타이트의 불소제거 특성

## 1) pH 영향

수산화아파타이트의 불소흡착에 미치는 pH의 영향은 불소이온농도 0.002 mol/L(38 mg/L)인 실험용액 1 L에 수산화아파타이트 0.5 g을 투여하는 조건에서 평가하였다. 실험용액의 pH는 0.1N의 HCI과 NaOH을 첨가하여 흡착반응 후 용액의 pH가 4.0~10.0이 되도록 조절하였다. Fig. 4-38에 나타낸 바와 같이 수산화아파 타이트의 불소흡착량은 pH가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 용액의 초기 pH≤6.0에서는 흡착반응 후 용액의 pH가 증가하는 특성을 나타내었다. 이는 수산화아파타이트에 의한 불소제거 메커니즘이 다음의 이온교대(치환)반응식에 의 해 설명될 수 있다<sup>25)</sup>.

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + nF^2 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-n}F_n + nOH^2$  (n=1,2) (4-16)

 $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 + nF^2 + mH^2 = Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_{2-(n+m)}F_{n+m} + (n-m)OH^2 + mH_2O$  (4-17)

즉, 불소가 흡착됨에 따라 아이온이 유리되기 때문에 pH는 증가하며, 위 반응식 의 반응구동력 감소 또는 F이온과 아이온의 경쟁 때문에 pH가 증가할수록 흡착량 은 감소한다. 이에 반해 낮은 pH에서는 반응식 (4-17)과 같이 유리된 아이온이 H<sup>+</sup> 이온과의 중화반응에 의해 소모되기 때문에 그만큼 불소의 흡착량은 증가할 수 있 다. 아이온과의 교대반응에 의한 수산화아파타이트의 최대 불소제거량은 이론적으 로 0.00199 mol/g으로 약 37.8 mg/g이다. 용액의 흡착평형 pH가 4.0일 때 수산화 아파타이트의 불소흡착량은 39.3 mg/g으로 나타나 아이온과의 교대에 의한 이론적 최대 흡착량을 초과하였다. 용액의 초기 pH가 2.5였음을 감안할 때 다음과 같은 수산화아파타이트 자체의 용해반응과 재침전반응 역시 불소제거에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

$$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2 = 10Ca^{2+} + 6PO_4^{3-} + 2OH^{-}$$
 (4-18)

$$PO_4^{3-} + nH^+ = H_n PO_4^{(3-n)-}$$
 (n=1,2,3) (4-19)

$$Ca^{2+} + PO_4^{3-} + nH^+ = CaH_nPO_4^{(n-1)+}$$
 (n=1,2) (4-20)

$$5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + F^- = Ca_5(PO_4)_3F(s)$$
 (4-21)

$$Ca^{2+} + 2F^{-} = CaF_2(s)$$
 (4-22)



Fig. 4-38. Effect of pH on the defluoridation capacity of hydroxyapatite.

흡착실험에 사용된 수산화아파타이트를 XRD로 분석하여 Fig. 4-39에 나타냈다. XRD 분석결과는 수산화아파타이트의 Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>OH 피크들이 흡착 후 Ca(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>F(OH)<sub>3</sub> 와 CaF<sub>2</sub>에 상응하는 피크군으로 변화되었음을 뚜렷하게 나타냈다. Fig. 4-40은 수 산화아파타이트의 불소에 대한 흡착반응 전과 후의 SEM 사진을 나타내고 있다. Fig. 4-40에 대비시켜 나타낸 바와 같이 흡착 후 수산화아파타이트의 입자가 상대 적으로 커지거나 결정화 되어 흡착반응으로 수산화아파타이트의 입자크기 및 형태 가 달라질 수 있음을 보여주고 있다.



Fig. 4-39. XRD patterns of hydroxyapatite before and after fluoride sorption.



Fig. 4-40. SEM images of hydroxyapatite (a) before and (b) after fluoride sorption

# 2) 공존 음이온의 영향

Fig. 4-41은 수산화아파타이트의 불소 흡착능에 미치는 공존 음이온들의 영향을 보여주고 있다. 흡착실험은 불소이온 20 mg/L와 CI<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 및 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온 중 하나가 0~100 mg/L 공존하는 조건에서 실시하였다. 수산화아파타이트의 불소흡착 능에 미치는 공존 음이온의 영향은 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>>CI<sup>-</sup>>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>>NO<sub>3</sub><sup>-</sup>순으로 높게 나타나, 수산화 아파타이트의 아더성분이 F<sup>-</sup>뿐만 아니라 CI<sup>-</sup> 또는 CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>와도 치환할 수 있다<sup>25)</sup>는 사실 과 잘 일치하였다. 불소이온 농도 대비 5배의 다른 음이온이 공존하는 조건에서 수신화아파타이트의 불소 흡착량 감소율은 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>와 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 2% 미만으로 그 영향이 매우 작은 반면 CI<sup>-</sup>의 경우 약 8%, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>의 경우 약 23%로 그 영향이 상대적으로 크게 나타났다.



Fig. 4-41. Effect of competing anions on the defluoridation capacity of hydroxyapatite.

## 3) 흡착등온

초기 불소농도 10~60 mg/L를 포함하는 실험용액을 대상으로 수산화아파타이트 1.0 g/L를 투여하고 25℃에서 168시간 진탕하는 조건에서 흡착평형실험을 실시하 고 그 결과를 Langmuir와 Fruendlich 흡착등온식에 적용시켜 보았다. 흡착평형실 험은 용액의 흡착평형 pH가 6.5-7.0의 범위가 되도록 초기 pH를 조절하는 조건에 서 실시하였다.

Langmuir 흡착등온식은 단분자층 흡착을 가정한 모델로 다양한 형태의 선형식이 제안되어 있다. 그 중 Stumm-Morgan<sup>53)</sup>에 의해 제안된 식(4-23)과 Weber<sup>54)</sup>에 의해 제안된 식(4-24)가 가장 널리 사용되고 있다.

$$\frac{1}{q_{e}} = \frac{1}{bq_{m}} \frac{1}{C_{e}} + \frac{1}{q_{m}}$$
(4-23)  
$$\frac{C_{e}}{q_{e}} = \frac{1}{bq_{m}} + \frac{C_{e}}{q_{m}}$$
(4-24)

여기서 C<sub>e</sub>는 평형농도 (mg/L), q<sub>e</sub>는 평형흡착량 (mg/g), qm은 최대 단일층 흡착 량 (mg/g), b는 흡착에너지와 관련된 Langmuir상수 (L/mg)이다. Fig. 4-42에 나타 낸 바와 같이 본 연구의 실험결과는 Stumm-Morgan식(1981)과는 일치하지 않았지만 Weber식(1972)과는 잘 일치하는 특성을 나타내었다. Weber식으로부터 구한 qm과 b 값은 각각 27.93 mg/g과 0.29 L/mg이었다. 이를 기존 흡착제들의 qm 값과 비교한 결과(Table 4-14) 수산화아파타이트가 불소이온을 상당히 효과적으로 제거함을 알 수 있었다.

Table 4-14. Langmuir and Fruendlich isotherm parameters for fluoride sorption on hydroxyapatite

Langmuir isotherm			Fruendlich	isothe	rm	
$q_{\rm m}$ (mg/g)	b (L∕mg)	r <sup>2</sup>		$K_{\rm F}$ (mg/g)(L/mg) <sup>1/n</sup>	п	r <sup>2</sup>
23.58*	0.63	0.893		10.61	3.82	0.990
27.98**	0.29	0.996				

\* linear equation by Stumm and Morgan, \*\* by Weber



Fig. 4-42. Langmuir isotherm plots of fluoride sorption on hydroxyapatite.

Fig. 4-43은 Fruendlich 흡착등온식으로 실험결과와 잘 일치됨을 보여주고 있다(r2>0.98). Fruendlich흡착등온식은 다층흡착모델로 다음과 같은 선형식으로 표현된다.

$$\ln q_{\rm e} = \ln K_{\rm F} + \frac{1}{n} \ln C_{\rm e} \tag{4-25}$$

여기서 KF와 n은 Freundlich상수이다. KF는 흡착제의 흡착능에 대한 척도(mg 1-(1/n)L1/n/g)로 그 값이 크면 클수록 흡착능이 우수함을 의미하며, n은 흡착동 력의 크기를 나타내는 것으로 일반적으로 n≥2일 때 흡착이 쉽게 일어나며 n≤1일 때는 흡착이 어려운 것으로 알려져 있다. Fig. 4-43의 선형식으로부터 구한 K<sub>F</sub>와 n 값은 각각 10.61과 3.82였다.

수산화아파타이트의 불소흡착 특성을 고찰하기 위해서 흡착평형 실험결과를 Dubinin-Radushkevich (D-R) 흡착등온식에 적용시켜 보았다. D-R 모델의 직선식은

$$\ln q = \ln q_{\rm m} - k\varepsilon^2 \tag{4-26}$$

여기서 Ce는 평형농도 (mol/L), qe는 평형흡착량 (mol/g), qm은 최대 흡착량 (mol/g), k는 흡착에너지와 관련된 상수(mol2/kJ2), ɛ 은Polanyi potential로 [RT In(1+(1/Ce))]의 식으로 구할 수 있으며, R은 기체상수(kJ/mol K)이고 T는 절대온 도(K)이다. 평균흡착에너지(E)는 E=(-2k)-0.5의 식으로부터 구할 수 있다<sup>62)</sup>. E 값 은 흡착반응의 메커니즘을 평가하는데 유용하다. 만일 E 값이 <8 kJ/mol이면 물리 흡착, 8~16 kJ/mol이면 주로 이온교환반응, >16 kJ/mol이면 화학흡착반응에 의해 흡착이 이루어진다고 알려져 있다<sup>62-64)</sup>. Fig. 4-43은 D-R 등온선으로 직선회귀상 수 r<sup>2</sup>>0.989을 보여 실험결과를 D-R 모델로 설명할 수 있음을 보였다. 이 직선식으 로부터 구한 흡착에너지 E는 13.62 kJ/mol로 수산화아파타이트에 의한 불소흡착이 주로 이온교환반응에 의해 이루어졌음을 시사하였다.

수산화아파타이트의 불소이온 교환(치환)반응에 대한 정보를 얻기 위해 흡착반 응 후 용액의 불소이온 농도뿐만 아니라 수산화아파타이트로부터 유리되는 아-(pH),PQ<sup>3-</sup>및 Ca<sup>2+</sup>농도를 측정하였다. 그 결과를 불소이온 흡착량과 대비시켜 Fig. 4-44 나타내었다. 만일 불소이온의 흡착이 수산화아파타이트의 아와 교대(치 환)작용에 의한 것이라면 전술한 반응식 (4-17)과 (4-18)에 따라 불소흡착량과 아 용출량은 거의 같은 수준에서 비례적일 것이다(Fig. 4-45의 theoretical line). 또한 PO4<sup>3-</sup>가 수산화아파타이트의 용해(반응식(4-19))에 의한 것이라면 반응식 (4-23)과 같이 CaF2혹은 Ca(OH)<sub>2</sub>로 침전이 일어나지 않는 한 PO4<sup>3-</sup>용존량에 상응하 는 Ca<sup>2+</sup>이온이 용액 중에 존재하여야 한다. 그러나 Fig. 4-45에 나타낸 바와 같이 PO4<sup>3-</sup>는 흡착량에 비례하여 증가할 정도로 많이 용존되어 있는데 반해 Ca2+용출량 은 0~0.013 mol/kg으로 극히 낮을 뿐만 아니라 PO4<sup>3-</sup>와 어떤 상관성도 찾기 어려 웠다. Ca-PO4-OH-F간의 물질수지를 고려할 때 Fig. 4-45와 같은 결과는 PO4<sup>3-</sup>이온의 용출이 F<sup>-</sup>이온과의 치환반응에 의한 것임을 시사하였다. 이에 대한 추가연구가 필 요하지만 이상의 결과는 수산화아파타이트에 의한 F<sup>-</sup>이온 제거 메커니즘을 F<sup>-</sup>이온 과 OH<sup>-</sup>이온의 치환반응으로만 설명할 수 없음을 보여주고 있다.



Fig. 4-43. Freundlich isotherm plot of fluoride sorption on lanthanum hydroxide.



Fig. 4-44. D-R isotherm plot of fluoride sorption on lanthanum hydroxide.


Fig. 4-45. Plots of sorbed fluoride versus extracted ions from hydroxyapatite

#### 4) 흡착속도

서로 다른 온도조건에서 흡착속도실험을 실시한 결과, 온도가 높을수록 평형에 도달하는 흡착시간은 감소하는 반면 흡착량은 증가하는 경향을 보였다. 흡착속도 에 대한 정보를 얻기 위해 흡착시간-흡착량 자료를 다음과 같은 1차흡착속도식<sup>65)</sup> 과 2차흡착속도식<sup>41)</sup>을 이용하여 분석하였다.

$$\ln(q_{e} - q_{t}) = \ln q_{e} - k_{1}t$$

$$\frac{t}{q_{t}} = \frac{1}{k_{2} q_{e}^{2}} + \frac{t}{q_{e}}$$
(4-27)
(4-28)

여기서 qe와 qt는 각각 평형 흡착량과 시간 t에서 흡착량(mg/g)이고, k1과 k2는 각각 1차흡착속도상수(min-1)와 2차흡착속도상수(g/mg·min)이다. 각 온도조건에서 얻은 흡착속도실험 결과를 1차흡착속도식과 2차흡착속도식에 적용시켜 Fig. 4-46 과 4-47에 각각 도시하였으며, 각각의 직선회귀식으로부터 구한 속도상수와 이론 적 평형흡착량을 Table 4-15에 정리하였다. Fig. 4-46은 온도가 증가할수록 실험 값이 1차흡착속도식에서 벗어나는 특성을 보였다. 즉, 25℃에서는 흡착시간에 관 계없이 모든 실험값이 1차흡착속도식을 따르는데 반해 37℃, 52℃로 온도를 증가 시킬 경우 1차흡착속도식에 따라 직선을 이루는 구간이 480분, 120분으로 점차 짧 아지는 경향을 보였다. 흡착온도 25℃ 조건 역시 비록 높은 직선회귀상수(r<sup>2</sup>>0.99) 를 갖는 직선을 이루지만 그 직선식으로부터 구한 이론적 q.값은 실험값 q.와 매우 큰 차이를 나타내었다(Table 4-14). 이는 수산화아파타이트의 불소흡착을 1차흡착 속도식으로 설명할 수 없음을 의미한다. 한편 2차흡착속도식은 흡착온도 및 시간 에 관계없이 모든 실험값이 높은 직선회귀상수(r<sup>z</sup>>0.99)를 갖는 직선으로 수렴되었 다(Fig. 4-47). 또한 그 직선식으로부터 구한 이론적 q。값은 실험값 q。와 비교적 잘 일치하였다(Table 4-15). 이는 수산화아파타이트의 불소흡착과정이 2차흡착속 도식에 의해 보다 더 타당성 있게 설명될 수 있음을 의미하며, 2차흡착속도식에 따른다는 사실은 그 흡착거동이 화학흡착에 의해 지배됨을 시사한다. 또한 온도가 높을수록 흡착량이 증가함과 동시에 2차흡착속도상수 k2 역시 증가하는 경향을 보 였다.



Fig. 4-46. Pseudo-first-order kinetic plots for fluoride sorption on hydroxyapatite.



Fig. 4-47. Pseudo-second-order kinetic plots for fluoride sorption on hydroxyapatite.

Table 4-15. First- and second-order kinetic parameters for fluoride sorption on hydroxyapatite

Temp	q <sub>e</sub> (exp)	$k_1(\min^{-1})$	q <sub>e</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>	k₂(g/mgmin)	q <sub>e</sub> (mg/g)	r <sup>2</sup>
25℃	10.25	0.000642	4.75	0.999	0.000614	10.47	0.994
37℃	11.73	0.000782	5.15	0.983	0.000724	11.91	0.997
52°C	15.92	0.000775	5.54	0.932	0.000821	16.56	0.999

### 5) 확산모델

흡착속도실험 결과를 내부확산모델에 적용하여 Fig. 4-48에 나타내었다. 내부확 산모델은 세공 내 확산모델(Intraparticle diffusion model)이라고도 하며, Weber 와 Morris에 의해 다음 식과 같이 제안되었다<sup>14)</sup>.

$$q_t = \kappa_{id} t^{1/2} \tag{4-29}$$

여기서 κ<sub>id</sub>는 세공 내 확산속도상수이다. q<sub>t</sub> 대 t<sup>1/2</sup>로 도시하였을 때 0점을 통과 하는 직선의 형태를 보이면 흡착반응이 내부확산에 의해 지배된다고 할 수 있으 며, 이 직선의 기울기로부터 κ<sub>id</sub>를 구할 수 있다(Table 4-16). Fig. 4-48에 나타낸 바와 같이 흡착온도 25℃에서는 직선의 형태를 보였으며, 52℃ 반응시간 20분을 전후로, 37℃ 25분을 전후로 하여 직선의 형태가 이원화 되는 현상을 나타냈다. Hamdaoui<sup>601</sup>의 연구에 따르면, 첫 번째 직선은 액체의 막분산 이동에 의한 것이고 두 번째 직선은 세공확산에 의해 흡착이 일어났다고 할 수 있다. 흡착온도 25℃에 서는 반응시간 60분에도 직선의 형태를 보여 첫 번째 흡착단계인 막분산 이동이 계속 되는 형태를 나타냈다. 반면, 흡착온도 52℃와 37℃의 경우 불소가 반응시간 초기에는 막분산 이동에 의해 란탄수산화물 표면에서 흡착이 되고, 약 25분 이후 부터는 세공 내 확산을 통해 흡착반응이 더욱 느리게 일어났다고 볼 수 있다.

Temperature	First linear portion			Second linear portion		
(°C)	k <sub>id,1</sub>	C <sub>1</sub> (mg/g)	$r^2$	k <sub>id,2</sub>	C <sub>2</sub> (mg/g)	$r^2$
25	0.087	5.66	0.998	-	-	-
37	0.159	5.44	0.998	0.072	7.80	0.998
52	0.302	4.55	0.954	0.074	10.43	0.988

Table 4-16. Intraparticle diffusion model parameters for fluoride sorption on hydroxyapatite



Fig. 4-48. Intraparticle diffusion plots for fluoride sorption on hydroxyapatite.

### 6) 흡착 열역학

수산화아파타이트의 불소흡착반응에 대한 열역학적 정보를 얻기 위해 25~52℃ 에서 흡착평형실험을 실시하고 그 결과를 Van't Hoff 식에 적용시켜 보았다<sup>45)</sup>. 표준엔탈피( ΔH°),표준엔트로피( ΔS<sup>°</sup>) 및 자유에너지( ΔG<sup>°</sup>)는 다음 식 을 이용하여 계산하였다.

$$\ln K_{c} = \frac{\Delta S^{o}}{R} - \frac{\Delta H^{o}}{RT}$$

$$\Delta G^{o} = \Delta H^{o} - T\Delta S^{o}$$
(4-30)
(4-31)

여기서 Kc는 qe/Ce로 정의되는 흡착평형상수이다. Fig. 4-49는 InKc-1/T의 관 계를 도시한 것으로 모든 온도에 걸쳐 유의한 수준의 직선회귀상수(r<sup>2</sup>>0.99)를 갖 는 직선상에 수렴됨을 보여주고 있다. 이 직선의 기울기와 절편으로부터 ΔH° 24.76 kJ/mol, ΔS° 140.2 J/mol K를 구하였고, 이 값들을 식(4-32)에 대입하여 25℃에서 ΔG° -17.02 kJ/mol을 구하였다. ΔH° 와 ΔS° 값이 양의 값을 가진 다는 사실은 흡착과정이 흡열반응이고 흡착이 일어나는 동안 고-액 계면에서 무질 서도가 증가함을 나타낸다. 또한 음의 ΔG° 값은 흡착과정이 자발적임을 의미한 다.

흡착반응을 위한 활성화에너지(Ea)를 구하기 위해 서로 다른 온도에서 구한 2차 흡착속도상수(k<sub>2</sub>)를 Arrhenius식에 적용시켰다<sup>47)</sup>.

$$\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{RT} \tag{4-32}$$

Fig. 4-50에 나타낸 바와 같이 Ink<sub>2</sub>와 1/T는 유의한 수준의 직선회귀상수 (r<sup>2</sup>=0.987)를 갖는 직선적 관계를 나타내었다. 이 직선회귀식의 기울기를 이용하여 계산한 활성화에너지 Ea는 8.60 kJ/mol이었다. 활성화에너지의 크기는 흡착형태에 대한 정보를 제공한다. 즉, 낮은 활성화에너지는 물리흡착의 특성이며, 높은 활성 화에너지는 화학흡착과 관련이 있다. 일반적으로 물리흡착의 활성화에너지는 보통 4.2 kJ/mol을 초과하지 않는 것으로 알려져 있다. 비활성화학흡착은 활성화에너지 가 거의 0에 가까운 반면 흡착속도가 온도의존성인 활성화학흡착반응의 활성화에 너지는 보통 8.4~83.7 kJ/mol의 범위를 나타낸다<sup>48,49,66)</sup>. 따라서 수산화아파타이트 의 불소흡착반응에서 구한 활성화에너지는 활성화학흡착반응과 동일한 수준임을 알 수 있다.



Fig. 4-49. Plot of In Kc versus 1/T for fluoride sorption on hydroxyapatite.



Fig. 4-50. Arrhenius plot for fluoride sorption on hydroxyapatite.

## 7) 탈착실험

불소흡착제로서 수산화아파타이트의 반복 사용 가능성을 평가하기 위해서 불소 흡착-수산화아파타이트를 대상으로 NaOH 용액을 이용한 탈착실험을 실시하였다. 탈착효율은 4.0N의 NaOH 용액 20 mL에 불소흡착량을 알고 있는 수산화아파타이트 0.1 g을 투여하고 3시간 동안 진탕한 후 NaOH 용액 중으로 유리된 불소량(탈착량) 을 흡착량으로 나누는 방법으로 산출하였다(Fig. 4-51). 실험결과, 불소의 탈착효 율은 NaOH 농도를 0.1, 0.5, 1.0, 2.0, 4.0N로 증가시킴에 따라 10.2, 21.1, 58.7, 70.8, 77.6%로 증가하였다. 탈착효율의 증가율과 경제성을 고려할 때 비록 탈착률이 60%에 미치지 못하는 문제점은 있지만 NaOH 농도 1.0N이 가장 효율적인 것으로 판단된다. 비록 수산화아파타이트의 재생능력에 대해서는 보다 체계적인 추가실험이 필요하지만, 이상의 실험결과로부터 불소흡착에 사용된 수산화아파타 이트를 NaOH 용액으로 처리할 경우 재생할 수 있음을 알 수 있었다.



Fig. 4-51. Desorption efficiency of fluoride from fluorideloaded hydroxyapatite with concentration of NaOH.

## Ⅴ. 결 론

지하수 중에 함유된 불소이온을 제거하기 위한 흡착제로 란탄수산화물 (La(OH)<sub>3</sub>)과 수산화아파타이트(Ca<sub>10</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>(OH)<sub>2</sub>)의 불소(F<sup>-</sup>)흡착 특성을 회분식 흡착 실험을 통해 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 란탄수산화물은 산성영역으로 갈수록 불소 제거율이 증가하는 특성을 나타내
 며, 흡착반응은 란탄수산화물의 수산기(아<sup>-</sup>)와 불소이온(F<sup>-</sup>)의 이온교대반응으로
 나타났다.

2) 란탄수산화물의 투여량을 일정한 값으로 고정하고 흡착질의 농도를 변화시키 는 조건에서의 등온흡착실험 결과를 흡착등온식에 적용해본 결과, 대체로 Langmuir 등온식 중 Weber의 직선식과 Radlich-Paterson 등온식과 일치하는 거동 을 보였다.

3) 흡착질인 불소농도를 일정한 값으로 고정하고 흡착제의 투여량을 변화시키는 조건에서의 등온흡착은 흡착질의 농도변화에 따른 등온흡착과는 다르게 Langmuir 흡착등온식과 대체로 일치하는 경향을 보였다.

4) 즉 불소에 대한 란탄수산화물의 흡착특성이 균일표면과 단분자층 흡착 또는 불균일 표면과 다층흡착이라는 단일 메커니즘에 의해서 지배되기 보다는 흡착질의 농도 또는 흡착제의 투여량 범위에 따라 단층 또는 다층흡착 등과 같이 복수의 흡 착메커니즘에 의해 지배되고 있음을 알 수 있었다.

5) 1차 반응속도모델과 2차 반응속도모델 사용하여 흡착속도를 분석한 결과, 직 선이 이원화되어 첫 번째 구간은 1차 속도식을 따르고 두 번째 구간은 2차 속도식 을 따르는 것을 알 수 있었다.

6) 이를 확산모델에 적용할 경우, 1차 속도식에 따르는 초기 흡착반응은 흡착질 의 외부확산에, 2차 속도식에 따르는 후기 흡착반응은 내부확산, 즉 세공내 확산 에 의해서 일어남을 알 수 있었다.

7) D-R model로부터 구한 불소에 대한 란탄수산화물의 흡착에너지는 9.21~ 40.82 kJ/mol로 나타났다.

8) Van't Hoff 식에 이용하여 구한 란탄수산화물의 불소흡착반응에 대한 △Ho와

△Go값은 11.39~21.52 kJ/mol과 -31.17~-22.40 kJ/mol의 범위를 보여 흡착과정 이 흡열반응이며 자발적으로 일어나는 조건임을 알 수 있었다.

9) 수산화아파타이트의 불소흡착능은 pH가 증가할수록 감소하는 특성을 나타내 어 용액의 pH에 강하게 영향을 받았다. 수산화아파타이트는 대략 pH 7.0±0.2에서 등전점 (point of zero charge)을 나타내었다.

10) 수산화아파타이트의 불소흡착능에 미치는 공존 음이온의 영향은 HCO₃<sup>-</sup>> CI<sup>-</sup>>SO₄<sup>2-</sup> >NO₃<sup>-</sup>순으로 높게 나타났으나 HCO₃<sup>-</sup>를 제외하고는 그 영향이 크지 않았다.

11) 수산화아파타이트의 불소흡착평형은 Langmuir와 Fruendlich 흡착등온모델 모두와 일치하는 거동을 보여 단일층과 다층 흡착모델 모두를 만족하는 특성을 나 타내었다. 최대 단일층 흡착능은 pHeq6.5~7.0에서 27.93 mg/g이었다. 흡착속도는 2차 흡착속도식에 의해 설명할 수 있었으며 흡착속도상수 k<sup>2</sup>는 온도와 비례적으로 증가하였다.

12) 수산화아파타이트에 흡착되는 F<sup>-</sup>이온과 흡착반응 후 수산화파타이트로부터 용출되는 Ca<sup>2+</sup>, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 및 OH<sup>-</sup> 이온간의 물질수지는 F<sup>-</sup>이온의 흡착이 OH<sup>-</sup>와 교환(치 환)반응뿐만 아니라 PO43-와 교환반응 및 용해-침전 반응에 의한 CaF<sub>2</sub> 생성반응 등 다양한 메커니즘에 의해 지배되고 있음을 나타내었다.

13) 수산화아파타이트의 불소흡착반응에 수반하는 흡착에너지와 활성화에너지는 각각 13.62 kJ/mol과 8.60 kJ/mol로 불소흡착이 이온교환과 화학흡착 메커니즘에 의해 지배됨을 나타내었다.

14) Van't Hoff 식에 이용하여 구한 흡착반응의 열역학 상수( ΔH° 24.76 kJ/mol, ΔS° 140.2 J/mol K, ΔG° -17.02~-20.81 kJ/mol)들은 수산화아파타 이트에 의한 불소 흡착과정이 흡열(endothermic)반응이며 자발적(spontaneous) 반응임을 나타내었다.

15) 란탄수산화물과 수산화아파타이트에 흡착된 불소는 NaOH 용액과 접촉시켜 탈착시킬 수 있었다. 이는 란탄수산화물과 수산화아파타이트의 재생사용 가능성을 시사하였다.

# REFERENCES

- Sujana, M. G., Thakur, R. S. and Rao, S. B.: Removal of fluoride from aqueous solution by using alum sludge, J. Colloid Interface Sci., Vol. 206, pp. 94-101 (1998).
- WHO: Guidelines for Drinking Water Quality, World Health Organization, Geneva Vol. 1(1), pp. 45-46 (1993).
- USEPA: National Primary Drinking Water Standard, EPA 816-F-03-016 (2003).
- 4) Mameri, N., Yeddou, A. R., Lounici, H., Belhocine, D., Grib, H. and Bariou, B.: Defluorination of septentrional Sahara water of North Africa by electro coagulation process using bipolar aluminum electrodes, Water Res., Vol. 32(5), pp. 1604-1612 (1998).
- Popat, K. M,. Anand, P. S. and Dasare, B. D.: Selective removal of fluoride ions from water by the aluminum form of the aminomethylphosphonic acid-type ion exchanger, React. Polym., Vol. 23, pp. 23-32 (1994).
- Tor, A.: Removal of fluoride from an aqueous solution by using montmorillonite, Desalination, Vol. 201, pp. 267-276 (2006).
- Smith, B. E. : Desalting and groundwater management in the San Joaquin valley, Desalination, Vol. 87, pp. 151–174 (1992).
- Amor, Z., Bariou, B., Mameri, N., Taky, M. and Nicolas, S., Elmidaoui,
   A.: Fluoride removal from Corn brackish water by electrodialysis,
   Desalination, Vol. 133, pp. 215-223 (2001).
- B) Ghorai, S. and Pant, K. K.: Investigation on the column performance of fluoride adsorption by activated alumina in a fixed bed, Chem. Eng. J., Vol. 98, pp. 165-173 (2004).
- 9) Daifullah, A. A. M., Yakout, S. M. and Elreefy, S. A.: Adsorption of fluoride in aqueous solutions using KMnO<sub>4</sub><sup>-</sup> modifiedactivated carbon

derived from steam pyrolysis of ricestraw, J. Hazard. Mater., Vol. 147, pp.633-643 (2007).

- Meeenakshi, S. and Viswanathan, N.: Identification of selective ion exchange resin for fluoride sorption, J. Colloid Interface Sci., Vol. 308, pp. 438-450 (2007).
- Mohapatra, D., Mishra, D., Mishra, S.P., Roychaudhary, G. and Das, R.
  P.: Use of oxide minerals to abate fluoride from water, J. Colloid Interface Sci., Vol. 275, pp. 355-359 (2004).
- 12) Islam, M. and Patel, R. K.: Evaluation of removal efficiency of fluoride from aqueous solution using quick-lime, J. Hazard. Mater., Vol. 143, pp. 303-310 (2007).
- 13) Sarkar, M., Banerjee, A., Pramanik, P. P. and Sarkar, A. R.: Use of laterite for the removal of fluoride from contaminated drinking water, J. Colloid Interface Sci., Vol. 302, pp. 432-444 (2006).
- Sujana, M. G., Pradhan, H. K. and Anand, S.: Studies on sorption of some geomaterials for fluoride removal from aqueous solutions, J. Hazard. Mater., Vol. 161, pp. 120-125 (2009).
- 15) Wasay, S. A., Tokunaga, S. and Park, S. W. : Removal of hazardous anions from aqueous solutions by La(III)- and Y(III)-impregnated alumina, Sep. Sci. Technol. 31 (1991) 1501-1514.
- 16) Zhou, Y. M., Yu, C. X. and Shan, Y. : Adsorption of fluoride from aqueous solution on La<sup>3+</sup>-impregnatedcross-linkedgelatin, Sep.Purif. Technol., Vol. 36, 89–94 (2004).
- 17) Li, R. X. and Tang, H. X. : Adsorptive properties of fluoride ion on lanthanum-loaded fibrous sorbent, Environ. Sci. Vol. 21, 34-37 (2000).
- 18) Yao, R., Meng, F., Zhang, L., Ma, D., Wang, M. : Defluoridation of water using neodymium-modified chitosan, J. Hazard. Mater. Vol. 165, 454-460 (2009).

- 19) Viswanathan, N. and Meenakshi, S. : Enhanced fluoride sorption using La(III) incorporated carboxylated chitosan beads, J. Colloid Interface Sci. Vol. 322, 375-383 (2008).
- 20) Sugiyama, S., Fukuda, N., Matsumoto, H., Hayashi, H., Shigemoto, N., Hiraga, Y. and Moffat, J.B.: Interdependence of anion and cation exchanges in calcium hydroxyapatite: Pb<sup>2+</sup> and Cl<sup>-</sup>, J. Colloids Interface Sci., Vol. 220, pp. 324-328 (1999).
- 21) Sugiyama, S. and Moffat, J.B.: The Conversion of Methanol: A Probe Reaction for Hydroxyapatite, Catal. Lett., Vol. 76, pp. 75-78 (2001).
- 22) Smiciklas, I. D., Milonji, S. K. and Zec, C. S.: An inverse gas chromatographic study of the adsorption of alkanes on hydroxyapatite, J. Mater. Sci., Vol. 3, pp. 2825-2828 (2000).
- 23) Giovannini, R. and Freitag, R.: Comparison of different types of ceramic hydroxyapatite for the chromatographic separation of plasmid DNA and a recombinant anti-Rhesus D antibody. Biosepatation, Vol. 9, pp. 359-368 (2000).
- 24) Ma, Q. Y., Logan, T. J., Traina, S. J. and Ryan, J. A.: Effects of aqueous AI, Cd, Cu, Fe(II), Ni, and Zn on Pbimmobilization by hydroxyapatite, Environ. Sci. Technol., Vol. 28, pp. 408-418 (1994).
- 25) Aklil, A., Mouflih, M. and Sebti, S.: Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, J. Hazard. Mater., Vol. 112, pp. 183-190 (2004).
- 26) Sairam Sundaram, C., Viswanathan, N. and Meenakshi, S.: Defluoridation chemistry of synthetic hydroxyapatite at nano scale: equilibrium and kinetic studies, J. Hazard. Mater., Vol. 155, pp. 206-215 (2008).
- 27) 전계영: 폐석회를 이용한 신소재 흡착제의 H<sub>2</sub>S 흡착특성 연구, 석사학위논
   문, 대전대 산업정보대학원 (2004).

28) 임굉: 흡착공학과 과학, 서울, 두양사 (2004).

- 29) 이정주: 유기오염물질과 중금속을 동시에 제거하기 위한 수착제 개발에 관 한 연구, 석사학위논문, 이화여대 과학기술대학원 (2001).
- 30) Suzuki, M. Adsorption Engineering. 손진언 (역). (2000). 흡착공학. 서 울 : 형설 출판사.
- 31) Aiello, R., Clella, C. and Nastyro, A.: Natural chabazite for iron and manganese removal from water, In: Townsend, P.(Ed.), The properties and applications of zeolites, Special publication, Vol. 33, Chemical Society, London, pp. 258-268 (1980).
- 32) 문옥란: 석탄회 부착활성탄의 제조 및 중금속제거에 관한 연구, 석사학위 논문, 조선대 대학원 (1998).
- 33) Langmuir, I.: The adsorption of gases on plane surface of glass, mica and platinum. J. Am. Chem. Soc, vol. 40, pp. 1361-1403 (1918).
- 34) 강수정: Glutamic acid와 Itaconic acid로 graft 공중합한 chitosan의 beads를 이용한 수계 Uranium의 흡착제거에 관한 연구, 박사학위논문, 성 균관대 대학원 (2004).
- 35) Treybal, R. E.: Mass-Transfer Operations, 3rd ed. McGraw Hill (1981).
- 36) Elovich, S. Y and Larinov, O. G.: Theory of adsorption from solutions of non electrolytes on solid (I) equation adsorption from solutions and the analysis of its simplest form, (II) verification of the equation of adsorption isotherm from solutions. Izv. Akad. Nauk. SSSR, Otd. Khim. Nauk vol. 2, 209-216 (1962).
- 37) Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface. J. Chem. Phys., 16(5), 490~495.
- 38) 강준원. (2007). 활성탄의 영양염류 흡착 특성에 관한 동력학적 연구. 석 사학위논문 : 안양대학교 대학원.
- 39) Redlich, O. and Peterson, D. L.: A useful adsorption isotherm. J. Phys. Chem. vol. 63, p. 1024 (1959).

- 40) Rengaraj, S., Kim, Y. H., Joo, C. K., Choi, K. H. and Yi, J. H.: Batch adsorptive removal of copper ions in aqueous solutions by ion exchange resins : 1200H and IRN97H. Korean J. Chem. Eng, vol. 21(1), pp. 187-194 (2004).
- 41) Ho, Y. S. and McKay, G.: The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by sphagnum moss peat, Can. J. Chem. Eng., vol. 76, pp. 822-827 (1998).
- 42) Ghodbane, I., Nouri, N., Hamdaoui, O. and Chiha, M.: Kinetic and equilibrium study for the sorption of cadmium(II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. J. Hazard. Mater, vol. 152, pp. 148-158 (2008).
- Weber, W. J. and Morris, J. C.: Kinetics of adsorption on carbon from solution, J. Sanit. Eng. Div. ASCE, Vol. 89, pp. 31-59 (1963).
- 44) Kilislioglu, A. and Bilgin, B.: Thermodynamic and kinetic investigations of uranium adsoption on amberlite IR-118H resin.
   Appl. Radiat. Isot, vol. 58, pp. 155-160 (2003).
- 45) Helfferich, F.: Ion Exchange, McGraw-Hill, New York, pp. 260-262 (1962).
- 46) Hosseini, M., Mertens, S. F. L., Ghorbani, M. and Arshadi, M. R. (2003).
- 47) Smith, J. M.: Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw-Hill, Singapore (1981).
- 48) Nollet, H., Roels, M., Lutgen, P., Van der Meeren, P., and Verstraete, W.: Removal of PCBs from wastewater using fly ash, Chemosphere, Vol. 53, pp. 655-665 (2003).
- 49) Zou, W., Han, R., Chen, Z., Jinghua, Z. and Shi, J.: Kinetic study of adsorption of Cu(II) and Pb(II) from aqueous solutions using manganese oxide coated zeolite in batch mode, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, Vol. 279, pp. 238-246 (2006).

- 50) Meeussen, J. C. L., Scheidegger, A., Hiemstra, T., Riemsdijk, W. H. van, and Borkovec, M. : Predicting multi-component adsorption and transport of fluoride at variable pH in a goethite-silica sand system. Environ. Sci. Technol., vol. 30, pp. 481-488 (1996).
- 51) Hiemstra, T. and Riemsdijk, W. H. van: Fluoride adsorption on goethite in relation to different types of surface sites. J. Colloid Interface Sci., vol. 225, pp. 94–104 (2000).
- 52) Giles, C. H., MacEwan, T. H., Nakhwa, S. N. and Smith, D. (1960). Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms and its use in diagmosis of adsorption mechanisms and in measurements of specific surface areas of solids. J. Chem. Soc., 10, 3973~3993.
- 53) Stumm, W., and Morgan, J. J.,: Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley interscience, John Wiley & Sons (1981).
- 54) Weber, J. J.: Adsorption in Physicochemical Processes for Water Quality Control, Wiley Interscience, NY, In Metcalf, R. L. and Pitts, J. N. (Eds.), pp. 199-259 (1972).
- 55) 이재희: 제올라이트를 이용한 SO<sub>2</sub> 및 NO 제거 특성, 박사학위논문, 부경대 대학원 (2003).
- 56) Freundlich, H. M. F.: Over the adsorption in solution, J. Phys. Chem., Vol. 57, pp. 385-470 (1906).
- 57) Weber, J. and Miller, C. T.: Organic chemical movement over and through soil. In Sawhney, B. L., Brown, K.(ed). Reactions and movement of organic chemical. Soil Sci. Am. Madison. WI. pp. 305-334 (1989).
- 58) 이창훈: Peat moss로부터 추출한 Humin의 특성 규명 및 중금속 흡착에 관 한 연구, 석사학위논문, 서울산업대 산업대학원 (2005).
- 59) Spahn, H. and Schlunder, U. (1975). The scale-up of activated carbon columns for water purification based on results from batch test. I.

Theoretical and experimental determination of adsorption rates of single organic solutes in batch test. Chem. Eng. Sci., 30, 529~537.

- 60) Hamdaoui, O.: Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. J. Hazard. Mater, B., vol. 135, pp. 264-273 (2006).
- 61) Dubinin, M. M., Zaverina, E. D. and Radushkevich, L. V.: Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, Zh. Fiz. Khim., Vol. 21, pp. 1351-1362 (1947).
- 62) Biswas, K., Bandhoyapadhyay, D. and Ghosh, U.C.: Adsorption kinetics of fluoride on iron(III)-zirconium(IV) hybrid oxide, Adsorption, Vol. 13, pp. 83-94 (2007).
- 63) Biswas, K., Gupta, K. and Ghosh, U.C.: Adsorption of fluoride by hydrous iron(III)-tin(IV) bimetal mixed oxide from the aqueous solutions, Chem. Eng. J., Vol. 149, pp. 196-206 (2009).
- 64) Biswas, K., Saha, S. K. and Ghosh, U.C.: Adsorption of fluoride fromaqueous solution by a synthetic iron(III)-aluminum(III) mixed oxide, Ind. Eng. Chem. Res., Vol. 46, pp. 5346-5356 (2007).
- 65) Lagergren, S.: About the theory of so-called adsorption of soluble substances, Kunglia Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar, Vol. 24, pp. 1-39 (1898).
- 66) Aksu, Z.: Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of the batch biosorption of lead(II) ions onto Chlorella vulgaris, Proc. Biochem., Vol. 38, pp. 89-99 (2002).

## 감사의 글

거친 세상 길 속에서도 늘 푸른 초장으로 인도해 주신 하나님께 감사드립니다. 학문을 떠나 어느 것이든 그 깊이가 더하면 더해질수록 그 간 발견하지 못했던 자신의 부족한 면을 발견하게 되는 것 같습니다. 이 논문을 시작하고 마치는 데 있어서도 여러 분들의 도움이 없었더라면 적잖은 어려움 속에 숱한 밤들을 헤맸을 것입니다. 그래서 이 지면을 빌려 그 부족함을 매워주시고 올곧은 방향으로 갈 수 있도록 바른 지침을 주셨던 분들게 감사 인사를 전하고 싶습니다.

한 편의 논문이 완성되기까지 끊임없는 열의와 정성으로 물심양면 지도해 주신 정경훈 지도교수님께 깊은 감사를 드립니다.

논문을 위해 바쁜 일정 가운데서도 성심성의껏 도와주신 최형일 교수님, 신대윤 교수님, 또한 본 논문을 심사해주신 박천영 교수님, 백계진 부장님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 논문을 작성하는데 많은 도움을 주신 목포대학교 환경공학과 나 춘기 교수님, 박현주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

섬 없이 돌아가는 바쁜 직장생활 가운데서도 학업을 시작하고 유지하는데 늘 애 정 어린 배려와 아낌없는 도움을 준 아내, 직장동료 그리고 전남과학대학 김택 교 수님, 한려대학교 양근호 교수님, 건설기술 연구원 김석구 박사님, 곽필재 박사 님, 여러분께 감사의 마음을 전합니다. 또한 수질 실험실에서 성실하게 저를 도와주 었던 차주선, 최임철, 송상환 후배들에게도 고마움을 전합니다

늘 따뜻한 미소와 끊임없는 기도로 응원해 준 나의 아내 희선, 험한 자갈밭이든 질척이는 진흙 밭이든 믿고 함께해주어 참 고맙습니다. 그리고 늘 힘이 되어주는 우진, 은성에게 한없는 사랑과 고마움을 전합니다.

마지막으로 하늘에서 늘 지켜보실 우리 아버지 그리고 한 없이 지켜보신 우리 어머님, 장인어른, 장모님, 형님, 매형, 누님께 말로썬 다 표현 못할 참 감사를 드립니다. 미쳐 지면에 담지 못한 도움과 웃음으로 소리 없이 응원해주신 모든 분 들께도 진심어린 감사의 마음을 전합니다. 진심으로 감사 합니다.

> 2011년 7월 김 정 환 올림

저작물 이용 허락서							
학 과	환경공학과	학 번	20087372	과 정	박사		
성 명	성 명 한글:김정환 한문:金正煥 영문:Kim jung hwan						
주 소	주 소 전남 순천시 조례동 금당 중흥아파트 203동 901호						
연락처	연락처 010-4119-1834 E-Mail : kjhchsk@hanmail.net						
<sup>논문제목</sup> 한글 : 란탄수산화물과 수산화아파타이트를 이용한 음용수 중 불소 제거특성 영어 : Removal properties of fluoride from potable water by lanthanum hydroxide and hydroxyapatite							
본인이 저작한 위의 저작물에 대하여 다음과 같은 조건아래 조선대학교가 저작물을 이용할 수 있도록 허락하고 동의합니다.							
<ul> <li>다 음 -</li> <li>1. 저작물의 DB구축 및 인터넷을 포함한 정보통신망에의 공개를 위한 저작물의 복제, 기억장치에의 저장, 전송 등을 허락함</li> <li>2. 위의 목적을 위하여 필요한 범위 내에서의 편집ㆍ형식상의 변경을 허락함. 다만, 저작물의 내용변경은 금지함.</li> <li>3. 배포ㆍ전송된 저작물의 영리적 목적을 위한 복제, 저장, 전송 등은 금지함.</li> <li>4. 저작물에 대한 이용기간은 5년으로 하고, 기간종료 3개월 이내에 별도의 의사 표시가 없을 경우에는 저작물의 이용기간을 계속 연장함.</li> <li>5. 해당 저작물의 저작권을 타인에게 양도하거나 또는 출판을 허락을 하였을 경우에는 1개월 이내에 대학에 이를 통보함.</li> <li>6. 조선대학교는 저작물의 이용허락 이후 해당 저작물로 인하여 발생하는 타인에 의한 권리 침해에 대하여 일체의 법적 책임을 지지 않음</li> <li>7. 소속대학의 협정기관에 저작물의 제공 및 인터넷 등 정보통신망을 이용한 저작물의 전송ㆍ출력을 허락함.</li> </ul>							
동의여부 : 동의(0) 반대( )							
2011년 8월 일							
저작자 : 김 정 환 (서명 또는 인)							
조선대학교 총장 귀하							