



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



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

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

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

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

[Disclaimer](#)

2013年 8月  
碩士學位 論文

금속침착 황토복합체를 이용한  
인 제거에 관한 연구

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

鄭 鉉 智

금속침착 황토복합체를 이용한  
인 제거에 관한 연구

A Study on Phosphorus Removal Using the Loess  
Complex Impregnated Metal

2013年 8月 23日

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

鄭 鉉 智

금속침착 황토복합체를 이용한  
인 제거에 관한 연구

指導教授 申 大 允

이 論文을 工學碩士學位申請 論文으로 提出함.

2013年 4月

朝鮮大學校 大學院

環境工學科

鄭 鉉 智

鄭鉉智의 工學碩士學位 論文을 認准함

委員長      朝鮮大學校 教授      鄭 京 勳 印

委 員      朝鮮大學校 教授      崔 炯 一 印

委 員      朝鮮大學校 教授      申 大 允 印

2013年 5月

朝鮮大學校 大學院

# 目 次

List of Tables .....	iv
List of Figures .....	vi
ABSTRACT .....	viii
제1장 서 론 .....	1
제2장 이론적 고찰 .....	2
제1절 인 .....	2
1. 인의 분류 및 형태 .....	2
2. 인산염의 반응기작 .....	3
3. 인이 생태계에 미치는 영향 .....	5
4. 방류수 수질 기준 .....	6
5. 인 제거 .....	8
가. 금속염에 의한 인 제거 메커니즘 .....	8
(1) Alum에 의한 인 제거 .....	8
(2) FeCl <sub>3</sub> 에 의한 인 제거 .....	8
(3) 석회염에 의한 인 제거 .....	9
나. 알루미늄염의 수화반응과 인 제거 메커니즘 .....	10
다. 전하와 관련된 인산염과 알루미늄염의 결합 .....	11
라. Al(OH) <sub>3</sub> 에 대한 인 제거 영향 .....	11
제2절 황토(Loess) .....	12
1. 황토의 구성성분 .....	12

2. 황토의 특성 .....	13
가. 황토의 인 흡착 .....	13
나. 암모니아의 흡착 .....	14
제3절 흡착(Adsorption) .....	16
1. 흡착의 원리 .....	16
2. 흡착등온선의 형태 .....	17
3. 흡착등온식(Adsorption isotherm) .....	19
가. Langmuir isotherm .....	19
나. Freundlich isotherm .....	19
4. 흡착제의 종류 .....	20
가. 활성알루미나(Activated alumina) .....	20
5. 흡착제의 특성 .....	22
제3장 실험내용 및 분석방법 .....	23
제1절 실험내용 .....	23
1. 황토복합체(Loess complex)의 제조 .....	23
가. 실험재료 .....	23
나. 제작조성비 .....	24
다. 제조과정 .....	25
2. 황토복합체의 용해율 .....	26
3. 황토복합체의 인 흡착 .....	26
가. 소성온도에 따른 인 흡착 .....	26
나. pH에 따른 인 흡착 .....	27
다. 흡착평형 .....	27
4. Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식 .....	27
5. 황토복합체의 인 흡착 메카니즘 분석 .....	27
제2절 분석방법 .....	28

제4장 결과 및 고찰 .....	29
제1절 황토복합체의 물성 .....	29
1. 용해율 .....	29
2. 표면분석 .....	36
제2절 황토복합체의 인 흡착 .....	37
1. 소성온도에 따른 인 흡착 .....	37
2. pH에 따른 인 흡착 .....	38
3. 황토복합체의 인 흡착평형 .....	42
4. Ca-Al을 첨가한 황토복합체의 인 흡착 표면특성 .....	45
제3절 황토복합체의 등온흡착실험 .....	47
1. Ca-Al을 첨가한 황토복합체의 등온흡착실험 .....	47
가. Loess-Ca(9:1)-Al .....	47
나. Loess-Ca(8:2)-Al .....	48
다. Loess-Ca(7:3)-Al .....	49
라. Loess-Ca(6:4)-Al .....	50
제4절 황토복합체에 의한 인 흡착 메카니즘 분석 .....	52
1. Ca에 의한 인 흡착 메카니즘 .....	52
2. Al에 의한 인 흡착 메카니즘 .....	54
제5장 결  론 .....	56
참 고 문 헌 .....	57



## List of Tables

Table 1. Class of phosphorus-containing compounds in aquatic systems .....	3
Table 2. Representative heterogeneous and complexation equilibria of phosphates(at 25°C) .....	4
Table 3. Sewage treatment plant effluent water quality standards .....	7
Table 4. Sewage treatment plant effluent water quality standard applies .....	7
Table 5. The major compounds of loess .....	12
Table 6. Cation-exchange capacities of clay minerals .....	15
Table 7. Specific surface area and the concentration of hydroxyl group of activated alumina calcined at the different temperatures .....	21
Table 8. Characteristics of adsorbents .....	22
Table 9. Composition made of loess composites .....	24
Table 10. Analytical methods and devices .....	28
Table 11. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(400°C firing temperature) .....	31
Table 12. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(500°C firing temperature) .....	32
Table 13. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(600°C firing temperature) .....	33
Table 14. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(700°C firing temperature) .....	34
Table 15. Effect of pH on PO <sub>4</sub> -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(9:1)-Al) .....	38
Table 16. Effect of pH on PO <sub>4</sub> -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(8:2)-Al) .....	39

Table 17. Effect of pH on PO <sub>4</sub> -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(7:3)-Al) .....	40
Table 18. Effect of pH on PO <sub>4</sub> -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(6:4)-Al) .....	41
Table 19. EDS analysis of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus .....	46
Table 20. Result of the adsorption isotherm for 4 media .....	51

## List of Figures

Fig. 1. Distribution diagram for $H_3PO_4$ at $25^\circ C$ .....	2
Fig. 2. Classification of adsorption isotherm diagrams .....	18
Fig. 3. Manufacturing method of loess complex .....	24
Fig. 4. Loess complex manufacturing process .....	25
Fig. 5. After contact with the loess samples filtered complexes .....	29
Fig. 6. Change of the dissolution rate of the complex of loess according the reaction time( $400^\circ C$ firing temperature) .....	31
Fig. 7. Change of the dissolution rate of the complex of loess according the reaction time( $500^\circ C$ firing temperature) .....	32
Fig. 8. Change of the dissolution rate of the complex of loess according the reaction time( $600^\circ C$ firing temperature) .....	33
Fig. 9. Change of the dissolution rate of the complex of loess according the reaction time( $700^\circ C$ firing temperature) .....	34
Fig. 10. SEM image of Loess-Ca(7:3) and Loess-Ca(7:3)-Al .....	36
Fig. 11. According to the firing temperature of phosphorus removal efficiency .....	37
Fig. 12. Effect of pH on $PO_4$ -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(9:1)-Al) .....	38
Fig. 13. Effect of pH on $PO_4$ -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(8:2)-Al) .....	39
Fig. 14. Effect of pH on $PO_4$ -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(7:3)-Al) .....	40
Fig. 15. Effect of pH on $PO_4$ -P removal rate in loess composite (Loess-Ca(6:4)-Al) .....	41
Fig. 16. Phosphate concentrations variations with time by 4 media .....	43

Fig. 17. Phosphate removal rate variations with time by 4 media .....	44
Fig. 18. SEM images of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus adsorption .....	45
Fig. 19. EDS analysis of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus .....	46
Fig. 20. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(9:1)-Al complex .....	47
Fig. 21. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(8:2)-Al complex .....	48
Fig. 22. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(7:3)-Al complex .....	49
Fig. 23. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(6:4)-Al complex .....	50
Fig. 24. Amount of main Ca component leached from Loess-Ca(7:3)-Al(48hr) .....	53
Fig. 25. Amount of main Al component leached from Loess-Ca(7:3)-Al(48hr) .....	55

# ABSTRACT

## A Study on Phosphorus Removal Using the Loess Complex Impregnated Metal

Jung Hyun Ji

Advisor : prof. Shin Dae Yewn, Ph.D.

Department of Environmental Engineering,

Graduate school of Chosun University

The aim of this study was to evaluate the composites of Loess-Ca-Al which were developed for removing orthophosphate( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ ) in lake or reservoir.

The experimental results clearly showed that the  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal was more facilitated by the addition of the composites compared to by the addition of Loess itself.

Also, an increase in their amounts caused the increased  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal although it was observed that their ability for phosphorus removal was somewhat different( $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal efficiency by Loess-Ca-Al was better than that by Loess-Ca).

The chemical mechanism of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal for Loess-Ca-Al was based on Freundlich and Langmuir isotherm equation, respectively.

The optimum pH range for  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  removal was pH 5~8 in both composites.

It indicated that the composites proposed in this study could effectively work in natural water system.

It was also interesting to observe the Loess-Ca-Al ability of the composites, on which Ca and Al was by distilled water, and their adsorption ability of  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$ .

It was concluded that the Loess-Ca-Al proposed in this study can be used as effective adsorbents for removing  $\text{PO}_4^{3-}\text{-P}$  in lake or reservoir.

Accordingly, the Loess Complex Impregnated Metal is efficient in the removal of phosphate from aqueous system.

# 제1장 서 론

인구증가와 산업의 고도화로 인하여 용수 사용량이 증가하고 더불어 오폐수 발생량도 증가하고 있다. 이와 같은 오폐수를 처리하기 위해 여러 가지 기술이 개발되어 상용화되고 있으나 하천의 목표수질이 달성하지 않고 있는 실정이다.

주요 오염물질의 하나인 인(phosphorus)은 주로 생활하수, 유기성 폐수, 농업배수, 축산폐수 및 가두리 양식장 등에서 배출되며 호수 및 강 등에서 일정수준을 초과하게 되면 부영양화를 일으킨다<sup>1)</sup>.

오폐수 중의 인제거 방법은 화학적 및 생물학적으로 대별된다. 화학적 방법은 석회, Alum 및 염화제이철 등의 약품을 주입하여 인을  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)(\text{OH})$ ,  $\text{AlPO}_4$ ,  $\text{FePO}_4$ 와 같은 불용성 물질로 전환하거나  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 와 같은 불용성 물질에 부착하여 제거하며 1차, 2차 및 3차 처리 단계에 적용된다<sup>2),3)</sup>. 생물학적 방법은 인을 미생물세포내며 유기물과 결합된 형태로 제거되므로 인의 제거량은 순미생물 생산량에 따라 달라진다. 생물학적 인제거 핵심은 미생물을 혐기성과 호기성 상태에 그대로 노출시킴으로써 미생물에 긴장(stress)을 주어 생체내에 과잉의 인이 흡수되도록 하는 원리이다<sup>3),4)</sup>. 미생물세포내의 인함량도 질소함량의 1/3~1/7이며, 2차 처리시 슬러지 폐기에 의해서 제거되는 인의 양은 유입수 중 인함량의 10~30%정도 이다. 상용화된 생물학적 인제거 공정에는 A/O공정, Phostrip공정, SBR공정 등이 있고, 인과 질소를 동시에 생물학적으로 제거하는 방법에는  $\text{A}_2/\text{O}$ 공정, 5단계 Badenpo공정, UCT공정 및 VIP공정 등이 있다<sup>5),6)</sup>.

위에서 설명된 화학적 및 생물학적 방법에 의한 인제거 공정은 오폐수 중의 인농도가 비교적 높은 경우이며, 유지관리에 고도의 기술이 요구되며, 약품비 등 유지관리가 많으므로 단점이 있다<sup>7)</sup>.

본 연구에서는 오폐수처리장의 방류수와 같은 저농도로 인농도가 높은 산업폐수로부터 폐수를 안전하고 저비용으로 용이하게 처리하기 위한 목적으로 강도가 높고 인산염과 친화력이 큰 담체를 제작하고 그 특성을 파악하고자 한다. 이를 위하여 황토에 Ca염과 Al염을 첨가하여 금속첨착 황토복합체를 제조하고, 황토복합체의 용출특성, 표면분석, pH에 따른 인흡착 특성, 흡착평형 등을 조사하였다.

## 제2장 이론적 고찰

### 제1절 인

#### 1. 인의 분류 및 형태

인은 생체조직 내의 체액에서 세포활동에 필요한 가장 중요한 무기질성분의 하나인 인산이온( $\text{PO}_4^{3-}$ ) 형태로 존재하고 세포의 기능에 직접 관여하며, 각 세포의 핵에서 발견되는 유전자는 모두 인을 포함하고 있다. 이처럼 인은 생물의 성장에 필수적이지만, 수계에 과량 유입될 경우 조류의 급성장의 원인이 된다<sup>8)</sup>.

수중의 인은 여러 형태로 존재하며 용해여부에 따라 용해성인과 불용성인으로 구분하고 결합물질에 따라 무기인과 유기인으로 구분할 수 있다.

일반적으로 하수 내에 존재하는 총인 중 30 %는 유기인 형태이고, 70 %는 무기인의 형태로 존재하는 것으로 보고되고 있으며, 무기인은 pH에 따라 여러 가지 인산염의 형태로 존재한다. Fig. 1에서 pH에 따른 인산염의 존재형태를 확인할 수 있다<sup>9)</sup>.

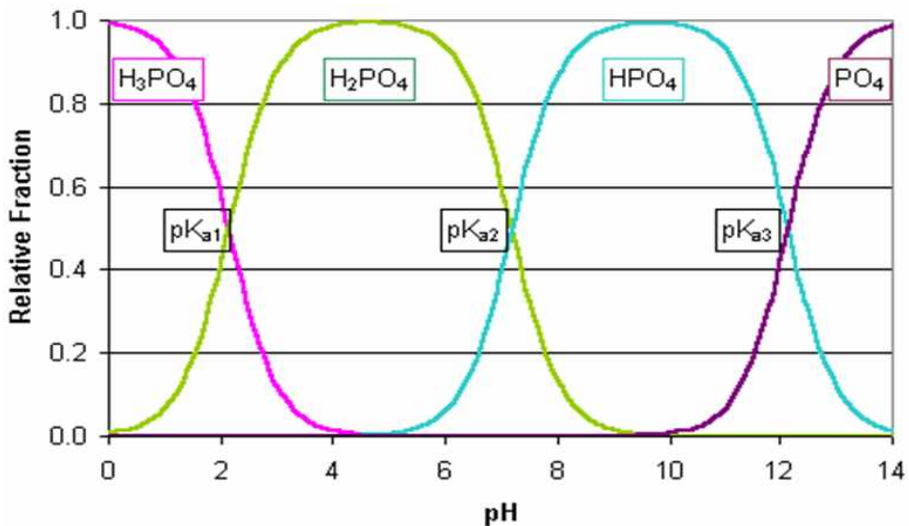


Fig. 1. Distribution diagram for  $\text{H}_3\text{PO}_4$  at 25°C.



일반적인 인 화합물의 분류를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Class of phosphorus-containing compounds in aquatic systems

Group	Species	Ionization Constant(25°C)
Ortho phosphate	$H_3PO_4 \rightleftharpoons H^+ + H_2PO_4^-$	$pK_{a,1} = 2.1$
	$H_2PO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + HPO_4^{3-}$	$pK_{a,2} = 7.2$
	$HPO_4^{2-} \rightleftharpoons H^+ + PO_4^{3-}$	$pK_{a,3} = 12.3$
Poly phosphate	$H_4P_2O_7 \rightleftharpoons H^+ + H_3P_2O_7$	$pK_{a,1} = 1.52$
	$H_2P_2O_7^{2-} \rightleftharpoons H^+ + H_3P_2O_7$	$pK_{a,2} = 2.4$
	$HP_2O_7^{3-} \rightleftharpoons H^+ + HP_2O_7^{4-}$	$pK_{a,3} = 6.6$
	$HP_2O_7^{3-} \rightleftharpoons H^+ + P_2O_7^{4-}$	$pK_{a,4} = 9.3$
	$H_3P_3O_{10}^{2-}$	$pK_{a,5} = 2.3$
	$H_2P_3O_{10}^{3-}$	$pK_{a,6} = 6.5$
	$HP_3O_{10}^{4-}, P_3O_{10}^{5-}$	$pK_{a,7} = 9.2$
	$HP_3O_{10}^{4-}$ complexes	-
Meta phosphate	$HP_3O_9^{2-}, P_3O_9^{3-}$	$pK_{a,1} = 2.1$
Organic phosphorus	Very many types	

## 2. 인산염의 반응기작

인산염의 반응시스템은 착물 생성과 산-염기 평형을 모두 고려해야 하므로 매우 복잡하다. 각종 금속이온과 인의 반응에서 생성된 화합물의 특성을 보면 인은 낮은 pH에서  $Fe^{3+}$  및  $Al^{3+}$  이온과 결합하여 녹기 어려운 화합물을 형성하고  $Ca^{2+}$ 나  $Mg^{2+}$  이온과 결합하여 용해성 화합물을 형성하나, 높은 pH에서는  $Ca^{2+}$  이온과 결합하여 불용성 화합물을 형성한다<sup>10)</sup>.

인산염 화합물 중 대표적인 인산염의 용해평형상수와 착화평형상수를 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Representative heterogeneous and complexation equilibria of phosphates(at 25°C)

Heterogeneous Equilibria		pK <sub>so</sub>
Calcium hydrogen phosphate	$CaHPO_{4(s)} \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	+6.66
Calcium dihydrogen phosphate	$Ca(H_2PO_4)_2(s) \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2H_2PO_4^{2-}$	+1.14
Hydroxyapatite	$Ca_5(PO_4)_3OH(s) \rightleftharpoons 5Ca^{2+} + 3PO_4^{3-} + OH^-$	+55.9
Ferricphosphate	$FePO_{4(s)} \rightleftharpoons Fe^{3+} + PO_4^{3-}$	+21.9
Aluminum phosphate	$AlPO_{4(s)} \rightleftharpoons Al^{3+} + PO_4^{3-}$	+21.0
Complexation Equilibria		pK
With orthophosphate	$NaHPO_4^- \rightleftharpoons Na^+ + HPO_4^{2-}$	+0.6
	$MgHPO_4^0 \rightleftharpoons Mg^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.5
	$CaHPO_4^0 \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.2
	$MnHPO_4^0 \rightleftharpoons Mn^{2+} + HPO_4^{2-}$	+2.6
	$FeHPO_4^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + HPO_4^{2-}$	+9.75
	$CaH_2PO_4^+ \rightleftharpoons Ca^{2+} + HPO_4^{2-} + H^+$	-5.6
With pyrophosphate	$CaP_2O_7^{2-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + P_2O_7^{4-}$	+5.6
	$CaHP_2O_7^- \rightleftharpoons Ca^{2+} + HP_2O_7^{3-}$	+2.0
	$Fe(HP_2O_7)_2^{3-} \rightleftharpoons Fe^{3+} + 2HP_2O_7^{3-}$	+22
with tripolyphosphate	$CaP_3O_{10}^{3-} \rightleftharpoons Ca^{2+} + P_3O_{10}^{5-}$	+8.1

### 3. 인이 생태계에 미치는 영향

호소 부영양화의 문제는 미국의 경우 지난 1970~1980년대에 집중적으로 연구 및 시설 투자 등에 의하여 성공적으로 해결한 예가 있다<sup>11)</sup>. 즉, 방류수 중의 질소와 인에 대한 규제를 엄격히 적용하고 실천하여 부영양화를 방지 하였다. 1990년대 이후 ecosystem health에 대한 기준 설정 및 평가방법의 개발에 많은 관심을 보이게 되었다. 그러나 전 세계적으로 급속한 산업화가 진행 중인 나라들을 중심으로 호소나 강의 부영양화는 여전히 주요한 환경문제로 남아있다.

우리나라는 호소의 부영양화에 의한 수질오염이 적극적으로 크게 문제되고 있으며, 1996년 하절기에는 중부지방의 중요한 상수원인 대청호에서 처음으로 조류방생경보가 발령되기에 이르렀다. 이러한 문제는 급속한 산업화와 인구증가 및 생활수준의 향상에 따른 축산폐수, 농경유출수, 생활하수, 공장폐수 등의 증가로 유기·무기 영양염류의 과다 유입에 따른 조류나 수중식물의 급속한 생장으로 일어나게 된다. 그러나 수중식물의 분호는 수심이 낮은 곳에 한정되므로 수심이 깊은 호수나 저수지에서 주로 미세조류의 증식이 문제의 초점이다<sup>12)</sup>.

녹조(green-tide)는 부영양화된 호소나 유속이 느린 하천에서 부유성의 조류가 대량 증식하여 물빛이 현저하게 녹색으로 변화되는 현상을 말한다. 조류가 증식하는데 가장 필수적인 영양염류 중에서 수체내에서 결핍되기 쉬운 영양염으로 질소와 인을 들 수 있다. 따라서 수역 중에 오염물의 유입으로 질소와 인의 농도가 높아지게 되면 조류의 증식이 활발히 일어나게 되고 인이나 질소의 농도에 따라 증식량이 결정되게 된다. 그리고 수체내 인이 결핍되면 조류의 증식은 멈추게 되는데 남조류의 경우 체내에 Polyphosphate body 라는 것을 만들어서 인이 풍부한 환경에 있을 때 여분의 인을 체내에 축적하였다가 인이 결핍된 환경이 되면 체내에 축적된 인을 이용하여 증식을 계속할 수 있다. 또한 남조류는 다른 조류에 비해 인의 흡수속도가 매우 빠른 것으로 알려져 있다<sup>13)</sup>.

남조류는 수질오염의 가시적 현상으로는 수표면에 scum을 형성하고, 식수에서 이취미를 유발하며, 정수장의 침전사를 막히게 하고, 정수과정의 염소소독에 의하여 발암물질인 트리할로메탄(trihalomethanes, THMs)의 발생 잠재력이 증가하고, 종종 독소를 생산하여 가축을 치사시키는 등의 문제를 일으키게 된다. 특히 수화현

상을 일으키는 대표적인 남조류로서 Microcystis sp.는 독성물질인 microcystin을 배출함으로써 물고기, 가축뿐만 아니라 인간에게서도 악영향을 미치는 간독소로서 세계보건기구(WHO)에서도 음용수의 허용기준을 1  $\mu\text{g/L}$  이하로 규제한다<sup>14)</sup>.

녹조현상의 영향을 간략히 설명하면 시각적 영향은 착색 또는 scum 형성, 죽은 물고기 등으로 인한 시각적인 쾌감 유방 및 레크리에이션 활동의 저해되고, 공중위생상의 문제점에서는 남조류 독소에 의한 인체 및 가축들의 건강상의 손상, 이취미 발생으로 인한 불쾌감 유발한다. 생태학적인 영향은 생태계 파괴로 인한 토종 동물의 사멸 또는 서식처 이동, 개체군 변화, 먹이손실되며, 경제적인 손실로는 레크리에이션 활동의 저해로 인한 지역 경제적 손실, 농업용수, 산업용수 부족으로 인한 경제적 손실된다. 동물건강에 미치는 영향은 남조류 독소에 의한 가축이나 야생동물의 폐사, 대량 증식한 조류의 분해동안 수중 용존산소 감소로 인한 물고기 및 수중생물의 폐사되며, 상수원에 미치는 영향은 남조류 독소발생, 이취미 생성, 상수처리과정중의 여과지 폐쇄, 응집침전저해, 과다염소처리로 인한 THM생성된다.

#### 4. 방류수 수질 기준

방류수 수질기준은 통상 생활하수를 하수처리장에서 최종 처리하여 하천으로 방류하는 수질의 수질기준이다. 정부의 4대강 물 관리종합대책 및 하수도법 시행규칙상의 방류수 수질기준 강화 등을 감안하여, 하수처리시설에 대하여 자연환경보전법상의 수질기준보다 한층 강화된 방류수수질기준이 적용되었다<sup>15)</sup>.

1995년까지는 BOD, COD, SS의 세 항목으로만 방류수수질기준을 적용하였으나, 호소 및 하천의 부영양화가 심화되면서 1996년 이후 T-N, T-P 항목이 추가되었고, 2003년부터는 대장균균수를 포함하여 총 6개의 항목의 방류수 수질기준이 적용되었다<sup>15)</sup>.

2004년부터 지역별, 수계별로 BOD에 대해서 수질오염총량관리 제도를 실시하고 있고, 2012년부터 총인 부하량 과다배출, 체류시간 증가 등으로 정체수역에서 영양염류 축적 및 조류발생에 의한 유기물질 내부생성으로 BOD, COD가 증가하여 T-P에 대해 수질오염총량관리 제도를 실시하였다<sup>16),17)</sup>.

Table 3. Sewage treatment plant effluent water quality standards

구 분	생물화학적 산소요구량 (BOD) (mg/L)	화학적 산소요구량 (COD) (mg/L)	부유물질 (SS) (mg/L)	총질소 (T-N) (mg/L)	총인 (T-P) (mg/L)	총대장균 수 (개/ml)	생태독성 (TU)
1일 하수처리용량 500m <sup>3</sup> 이상	I 지역	5 이하	20 이하	10 이하	20 이하	0.2 이하	1,000 이하
	II 지역	5 이하	20 이하	10 이하	20 이하	0.3 이하	
	III 지역	10 이하	40 이하	10 이하	20 이하	0.5 이하	
	기타지역	10 이하	40 이하	10 이하	20 이하	2 이하	
1일 하수처리용량 500m <sup>3</sup> 미만 50m <sup>3</sup> 이상	10 이하	40 이하	10 이하	20 이하	2 이하	3,000 이하	1
1일 하수처리용량 50m <sup>3</sup> 이하	10 이하	40 이하	10 이하	40 이하	4 이하		

※ Effective Date 2012. 01. 01

Table 4. Sewage treatment plant effluent water quality standard applies

구 분	대상 시설 또는 사업장	부착기한
폐수종말 처리시설	• 처리용량이 10,000 m <sup>3</sup> /일 이상인 시설 중 2009년 내 설치 완료되는 시설	설치 완료 전
	• 처리용량이 10,000 m <sup>3</sup> /일 미만인 시설 중 2008년도 1일 평균 방류량이 700 m <sup>3</sup> 이상인 시설	2009.09.30
공공하수 처리시설	• 2007.11.30일 당시 시설을 설치하였거나 설치 중인 시설로서 처리용량이 2,000 m <sup>3</sup> /일 이상 10,000 m <sup>3</sup> /일 미만인 시설 • 2007.11.30일 당시 설치중인 시설로서 사용공고일이 2009.11.19일 이후인 경우에는 사용공고 전까지 부착	2009.11.19
	• 2007.11.30일 이후 설치인가를 받은 시설(처리용량 2,000 m <sup>3</sup> /일 이상) 중 2009년 내 사용공고 시설	사용공고 전
	• 처리용량이 증가하여 처리용량이 2,000 m <sup>3</sup> /일 이상인 된 시설	사용공고를 한날부터 9개월 이내

## 5. 인 제거

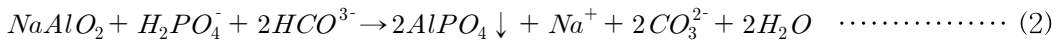
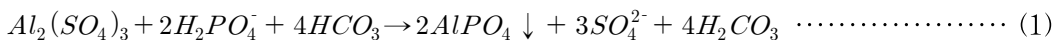
인의 화학적 처리방법은 다가 금속 이온의 염을 첨가하여 잘 용해되지 않는 인산염을 형성시킴으로서 제거하는 방법과 석회를 이용해 결정화함으로서 제거하는 방법이 있다. 가장 흔히 사용되어진 금속염 중에는 염화제이철과 황산알루미늄이 있고 황산제일철과 염화제일철도 사용된다<sup>18)</sup>.

### 가. 금속염에 의한 인 제거 메커니즘

#### (1) Alum에 의한 인 제거

콜로이드와 부유물질을 응집시키기 위해 첨가하는 황산알루미늄은 폐수에서 상당량의 인을 제거한다. polyphosphate와 유기인은 대개 복합반응, 체거름, floc에 의한 흡착 등에 따라 제거 된다<sup>19)</sup>.

알루미늄에 의한 인 제거 반응은 다음 식과 같다.

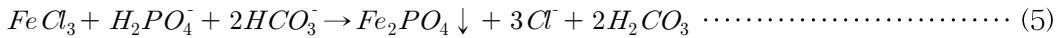
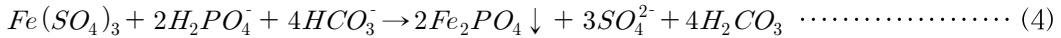
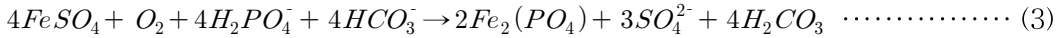


(1)의 반응에서는 알카리도와 pH가 저하하고, (2)의 반응에서는 알카리도와 pH가 상승하게 된다. alum에 의한 인의 제거는 pH에 의해 좌우되며 pH 5.5~6.5 정도에서 최적 제거효율이 나타난다. 그러나 이 반응은 겉보기에는 단순하지만 실제로는 많은 경쟁적인 반응과 그에 관련된 평형상수 그리고 알카리도, pH, 미량물질 등에 의한 영향을 고려한다<sup>19)</sup>.

#### (2) FeCl<sub>3</sub>에 의한 인 제거

FeCl<sub>3</sub>은 도시 폐수중의 인을 상당량 제거한다. polyphosphate와 유기인은 alum에 의해 제거되는 것과 같은 방법으로 제거된다. Fe<sup>3+</sup>이온은 ortho 인산염과 반응하여 인산제2철(FePO<sub>4</sub>)과 같은 침전물을 생성하는데 이는 floc에 의해 제거된다. Fe<sup>2+</sup>이온도 역시 침전으로 ortho 인산염을 제거하는데, 그 반응은 Fe<sup>2+</sup>이온에 의한 것 보다 더 복잡하다. FeCl<sub>3</sub>에 의한 인 제거는 pH 의존성이며, 최적으로 제거되는 pH 범위는 4.5~4.8이다<sup>20)</sup>.

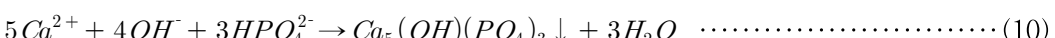
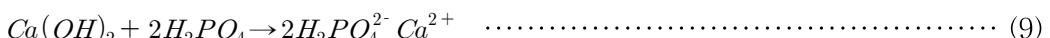
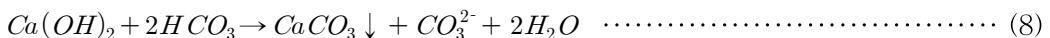
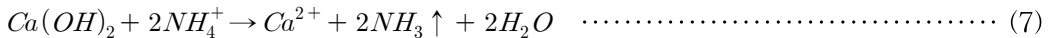
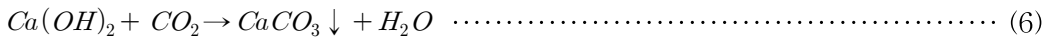
철염에 의한 인산의 제거 반응은 다음과 같다.



### (3) 석회에 의한 인 제거

칼슘은 보통 석회(Ca(OH)<sub>2</sub>)의 형태로 첨가된다. 석회는 콜로이드나 부유물질의 제거를 위해 도시 폐수에 대해 응집제로도 사용하는데 인의 제거효율이 매우 우수하다. 석회를 물에 가하면 자연 상태의 중탄산염 알카리도와 반응하여 탄산칼슘을 침전시키게 되며, 하수의 pH 값이 10이상으로 되면 아래 식과 같이 잉여 칼슘 이온이 인과 반응하여 hydroxyapatite를 침전시킨다<sup>21)</sup>.

석회에 의한 인 제거 반응은 다음과 같다.



Calcium hydroxyapatite[Ca<sub>5</sub>(OH)(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]와 같은 형성된 침전물의 용해도는 pH가 증가함에 따라 감소하므로 pH가 높을수록 높은 제거효율을 얻을 수 있다. 한편 위 반응에서 보는바와 같이 석회의 소비량은 용액중의 알카리도와 반응하여 CaCO<sub>3</sub>를 형성하게 되므로 알카리도의 농도가 높을수록 많아진다<sup>21)</sup>.

## 나. 알루미늄염의 수화반응과 인 제거 메카니즘

인을 제거하기 위해서 주입되는 금속염 중 알루미늄 계열의 약품을 주입할 수 있다. 일반적으로 사용되는 알루미늄 계열의 약품은 alum이 대표적이다. 이러한 금속염을 포함하는 화학종은 수중에 주입과 동시에 수중에 존재하는 음이온과의 결합이 이루어진다. 이러한 결합은 OH<sup>-</sup>와 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 사이에 가장 우세하게 일어난다.

결합 후에 발생할 수 있는 침전물, 즉 AlPO<sub>4</sub>와 Al(OH)<sub>3</sub>는 aluminium water orthophosphate system에서 형성될 수 있다. 이러한 system은 고체 입자의 용해도 평형과 용존된 이온성 화학종의 안정도에 의해서 영향을 받는다.

이와 관련된 용해도적은 다음과 같이 표현되어 질 수 있다<sup>22)</sup>.

$$K_{sp}(\text{phosphate}) = 10^{-18.24} = [Al^{3+}][PO_4^{3-}]$$

$$K_{sp}(\text{hydroxide}) = 10^{-32.34} = [Al^{3+}][OH]^{-3}$$

공통되는 이온의 용해도가 최소화됨으로써 입자가 생성되므로 알루미늄 이온의 농도는 다음과 같이 나타난다.

$$[Al^{3+}] = \min < \frac{10^{-32.34}}{[OH]^{-3}}, \frac{10^{-18.24}}{[PO_4^{3-}]} >$$

이러한 수화 과정과 인산염과의 반응이 경쟁에 의해서 제거되어지며 주입된 금속염의 용해도가 제거 효율에 영향을 미치게 된다. 일반적인 수화반응과 관련되는 응집과정 중에 확인된 인 제거 메카니즘은 다음과 같다<sup>23)</sup>.

- ❖ PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>와 OH<sup>-</sup>와 같은 경쟁적인 이온과 Al<sup>3+</sup>간에 화학반응에 의한 Al(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub> 형태의 침전물을 형성(chemicalprecipitate formation)한다.
- ❖ Aluminium hydroxide로의 인산염 이온의 흡착, 응집과정중 이 mechanism은 무정형의 Al(OH)<sub>3</sub>침전물로 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 흡착될 때 일어난다.
- ❖ 다중의 수화종의 positive site와 인산염 이온 간에 반응에 의한 착화합물 형성한다.

이러한 인 제거 원리는 아직까지도 확인되지 않은 상태이나 금속염의 첨가로 인해 불용성의 입자로 제거되는 것은 확실하다. 또한 금속염의 첨가로 생성되는 불용성의 입자는 apatite와 동일한 결정질의 입자가 아니라 비결정질의 입자에 의해서 제거되는 것은 이미 선행 연구자에 의해서 확인된바 있다<sup>24),25)</sup>.



## 다. 전하와 관련된 인산염과 알루미늄염의 결합

알루미늄 응집제에 의한 수처리 과정 중에 인의 흡착과 제거는 특별한 상호관계에 의해서 착물화의 결과가 크게 달라진다. 이러한 착화합은 착물 형성이나 그 용해도의 변화를 일으킨다. 알루미늄과 인산염의 농도와 pH에 의존하는 각각의 Al/P ratio에 따른 침전물이 얻어진다<sup>26)</sup>.

그러한 상호관계는 모두 규명되지는 않았다. 단지 위에서 설명한 경로에 의해서 제거된다고 보고되었을 뿐이다. 반면 다른 저자들은 전하 중화 효과에만 초점을 두었다. 일반적인  $PO_4^-$ -Al 상호작용은 알루미늄 화학종의 전하밀도에 의존한다는 것을 대부분 인정한다. 알루미늄 이온 종의 양이온 전하가 증가하면 효과적인 인산염 제거를 얻어진다.

따라서 PAC나 PACS와 같은 부분적으로 수화된 알루미늄 종과 전체가 수화된  $Al(OH)_3$ 은 낮은 총 양이온 전하밀도를 가지게 되므로 인산염의 흡착 효율 저하를 가져온다. 정성적인 관점에서 pH를 5로 감소시킬 경우 Al/P ratio가 감소한다는 것은 이미 수학적으로 연구된 바와 일치한다. 그런데 pH 5이고 높은 인 농도에서도 Al/P ratio가 매우 크다면, OH/Al ratio값이 2.5정도로 높으며 생성된 floc은 콜로이드성 입자이기 때문이다<sup>27)</sup>.

## 라. $Al(OH)_3$ 에 대한 인 제거 영향

미리 형성된 floc의 표면 전하 밀도는 pH가 증가함에 따라 zetapotential이 나타내는 낮은 값을 갖게 된다. 또한  $PO_4^{3-}$ 와의 결합으로 zetapotential 값은 더욱 감소하며 pH 7이상에서 더욱 더 낮게 된다.

수화된 Alum 또는 부분적으로 미리 수화된 응집제와 미리 생성된 알루미늄의 floc인 인산염 흡착은 주로 특별한 경로로 일어난다. pH 5~6에서는 전하 중화와 양자 전환 반응, pH 7에서는 OH ligand의 교환에 의해서 일어난다. OH ligand 교환에 의한 인의 제거는 높은 pH에서  $Al(OH)_3$ 에 대한  $HPO_4^{2-}$ 의 친화력이 높기 때문에 유리할 수 있다<sup>28)</sup>.

## 제2절 황토(Loess)

### 1. 황토의 구성성분

황토는 Montmorillonites계 점토 광물로서 보편적으로 규산 50~70 %, Alumina 10~15 %, 그 밖의 석회 성분이 10 % 전후로 화강암의 화학성분과 유사하다. 황색 또는 갈색의 색깔을 띠우며 화강암과 같은 암석의 풍화작용에 의해 분해 퇴적된 것이다. 중국 북부, 유럽 중부, 북아메리카, 북아프리카 등지에 널리 분포하고, 우리나라에도 서해안이나 남해안 일원에 많이 분포한다. 입자의 크기는 0.02~0.05 mm로 조립질과 중립질의 입자들도 포함하며 크기 0.005 mm이하의 입자들도 5~10 %를 포함한다. 입자 크기의 분포는 공급지로부터 멀어짐에 따라 세립질의 입자들로 전이해 가는 것으로 알려져 있다<sup>29)</sup>.

Table 5는 우리나라 남해안에 분포하는 황토의 성분을 나타낸 것으로 규소, 알루미늄, 철, 석회, 마그네슘 등이 주요 성분을 이루고 있다. 자연 상태에서 이들 화학성분의 대부분은 수산화물로 존재한다. 규소의 경우 SiO<sub>2</sub>(Quartz)형태를 취할 것으로 여겨지나 알루미늄은 Al(OH)<sub>3</sub>(Gibbsite), 철은 Fe(OH)<sub>3</sub>(Goethite) 그리고 마그네슘은 Mg(OH)<sub>2</sub>(Brucite)의 형태가 이상적이다<sup>29)</sup>.

Table 5. The major compounds of loess

Components	Distribution ratio	
	A	B
SiO <sub>2</sub>	48 %	50~60 %
Alumina(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	35 %	8~12 %
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 1%	2~4 %
FeO	-	0.8~1.1 %
Ti, Zn, Cu, K	6 %	-
TiO <sub>2</sub> +MnO <sub>4</sub>	-	0.5 %
CaO	-	4~12 %
MgO	-	2~6 %

## 2. 황토의 특성

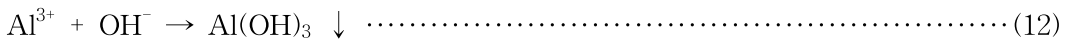
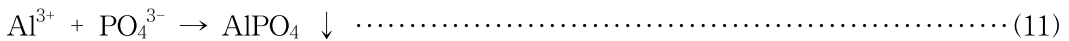
황토는 강에 의해 바다로 운반되는 물질의 약 80 % 가량이며, 입자상 형태로 운반되고 약 20 % 가량은 용존형태로 운반된다. 천연수 중의 입자상 물질들은 무기태 또는 유기태 형태로 존재하며, 무기태 형태의 대부분을 차지하는 부유물질은 암반 등의 풍화작용에 의해 생성되는 규소나 알루미늄과 같은 물질을 포함한다<sup>30)</sup>.

황토는  $AlO_x$ ,  $FeO_x$ ,  $CaO$  및  $SiO_2$ 와 같은 물질들을 많이 함유하고 있다. 황토 중에 포함되어 있는 이온물질들은 수중 및 저질의 환경하에서 표면에 양전하 또는 음전하를 띄게 되며 다공질 형태로 되어 있어 효과적으로 흡착을 하게 된다<sup>30)</sup>.

질소와 인 성분은 호소나 연안해역의 부영양화와 관련이 깊다. 부영양화에 의해 다량 발생된 부유생물이 사멸하여 분해될 때 산소요구량이 많아지고 유독물질을 생성하는 등 문제점을 유발하므로 적절한 영양염류의 저감은 양식어장 환경개선을 위해 중요하다. 자연 상태에서 이들 영양물질들은 황토나 저질과 흡착-탈착 반응, 산화-환원 반응을 통해 존재형태의 변화를 가져온다<sup>29)</sup>.

### 가. 황토의 인 흡착

황토 중에는 Al, Fe 등과 같은 물질이 포함되어 있다.  $AlO_x$ 의 존재형태는 수중에서 pH에 따라  $Al^{3+}$ 뿐만 아니라  $AlOH^{2+}$ ,  $Al(OH)^{2-}$ ,  $Al_2(OH)_2^{4+}$  등 다양한 형태로 존재한다. 따라서 황토입자의 영양물질 중의 하나인 인과의 반응은 pH에 따라 다를 것으로 생각되나 가능한 화학반응은 다음과 같이 표현한다<sup>31)</sup>.

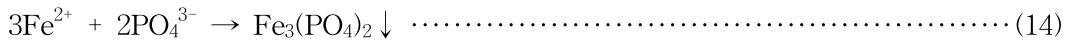
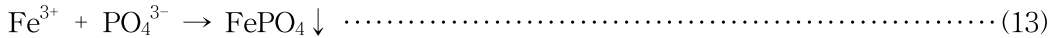


여기서  $Al(OH)_3$ 는 인 침전에 있어  $AlPO_4$ 와 경쟁관계에 있으나 응집효과로 인해 콜로이드 상태의 인 제거를 촉진시키며 또한 미세 floc상태로 쉽게 침강하지 않는  $AlPO_4$ 의 침전을 Sweeping floc Mechanism에 의해 촉진시키는 역할을 한다<sup>32)</sup>.

또한 인의 일부는 Aluminum hydrophosphate( $Al_x(OH)_y(PO_4)_z$ )의 형태로 침전

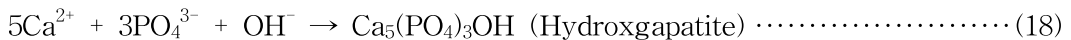
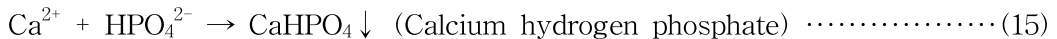
제거되므로 이 과정 역시 중요하다.

철염은 pH에 따라  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  등의 다양한 형태를 보이고 있고 침전물로서  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  뿐만 아니라 환원형태인  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ,  $\text{FeCO}_3$  등이 있어 침전과 용해는 매우 복잡하나 철에 의한 인제거 기작은 다음과 같은 반응들이 가능하다<sup>33)</sup>.



또한 Hydroxo Complex를 형성하고 hydroxophosphate( $\text{Fe}_x(\text{OH})_y(\text{PO}_4)_z$ )의 침전물을 형성하여 인을 침전제거 할 수 있을 것으로 생각된다<sup>34)</sup>.

우리나라 황토 중에는 칼슘성분이 4~12 %정도로 많이 함유되어 있고, 칼슘과 인과의 반응은 다음과 같이 표현한다<sup>32)</sup>.



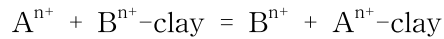
인은 Fe, Al 및 Si의 산화물에 ligand 교환에 의해 흡착이 일어나기도 하며, 화학적 흡착 이외에 결합에너지가 낮은 물리적 흡착이 동시에 일어난다<sup>32)</sup>.

## 나. 암모니아의 흡착

황토는 규소가 주성분으로 이루어져 있으므로 천연상태의 많은 성분들을 흡착한다. 토양학자들은 토양(Clay minerals)내 이온의 이동성과 식물 이용 가능성에 대한 흡착의 영향을 조사하기 위해 황토에 의한 이온 흡착에 대해 많은 연구를 하였으며, 그 결과 양이온 교환능력이 우수한 것으로 나타나고 있다. 대부분의 phyllosilicate 광물은 항구적인 음전하로 하전된 표면을 가지고 있다<sup>34)</sup>.

황토는 음의 하전된 층은 반대이온의 흡착(또는 탈착)에 의해 평형을 유지한다. 따

라서 양이온의 흡착에 의한 전하균형을 유지해야 하므로 양이온의 하나인  $\text{NH}_4^+$ 의 흡착 가능성도 높다. 암모니아와 같은 양이온 교환반응은 다음과 같다<sup>35)</sup>.



토양학에 있어서 흔히 양이온 교환능력(CEC)은 pH 7에서 1M 암모늄 아세테이트로부터 암모늄 이온의 흡착과 해리로 나타내는데, Table 6은 토양(clay)의 양이온 교환능력을 나타낸다<sup>36)</sup>.

Table 6. Cation-exchange capacities of clay minerals

Clay minerals	Cation-exchange Capacities(meq/100g)
Smectites	80~150
Vermiculites	120~200
Illites	10~40
Kaolinite	1~40
Chlorite	<10
Montmorillonites	60~120
Pyrophyllites	0

## 제3절 흡착(Adsorption)

흡착은 어떤 상에 존재하고 있는 이온이나 분자가 다른 상의 표면에 응축되거나 농축되는 과정이다. 공기 중이나 물속에 들어있는 오염물질을 활성탄에 흡착시켜 정화하는 방법이 일반적인 예이다. 이때 흡착된 물질을 피흡착제(Adsorbate)라 하고, 흡착을 하는 고체를 흡착제(Adsorbent)라고 한다.

흡착에는 물리적 흡착과 화학적 흡착이 있는데 화학적 흡착은 흡착제와 피흡착제간의 결합이 대단히 강해 비가역적이고, 결합이 약한 물리적 흡착은 주로 Van der Waals Force에 기인하며 가역적으로 발생한다. 용질과 흡착제 사이에서 분자의 인력이 용질과 용매간의 인력보다 클 때 용질은 흡착표면에 달라붙는다.

일정한 온도와 압력에서 흡착제는 일정한 양의 피흡착제를 흡수한다. 그러나 흡착되는 물질의 양은 물질의 특성과 농도, 압력이나 온도 등의 인자에 의존한다<sup>37),38)</sup>.

### 1. 흡착의 원리

흡착 공정은 4가지 정도의 단계로 일어난다<sup>39)</sup>.

- (1) Bulk 용액의 이동(Bulk Solution Transport)
- (2) 막 확산 이동(Film Diffusion Transport)
- (3) 공극이동(Pore Transport)
- (4) 흡착(Adsorption)

Bulk 용액의 이동은 주로 이류(Advection) 및 분산에 의해 이루어지는데, 흡착제 주변 액체의 고정막 경계면에 위치한 Bulk 액체를 통해 흡착되는 유기물질의 움직임을 말한다. 막 확산 이동은 흡착제 공극의 입구에 있는 정체된 액체막(Stagnant Liquid Film)을 통한 유기물질의 분산에 따른 이동을 뜻한다. 공극 이동은 공극을 통해 흡착되는 물질의 이동과 관계가 있는데, 공극을 통한 분자의 확산 조합에 의해 이루어지거나 흡착제의 표면을 따라 확산된다. 흡착은 흡착이 가능한 지점에서 흡착질과 반응하는 물질의 부착에 의해 이루어진다. 흡착은 흡착제의 외부표면에서 일어나거나 macropores, mesopores, micropores 및 submicropores 내에서 일어날 수 있다. 그러나 macropores나 mesopores

의 표면적은 micropores 및 submicropores의 표면적에 비해 작고 흡착되는 물질의 양도 무시할 만큼 적다. 흡착력과 관련된 요소는 다음과 같다<sup>39)</sup>.

- Coulombic-unlike charge
- 점전하 및 쌍극자(Point charge and a dipole)
- 점전하 중성종(Point charge neutral species)
- London force 또는 Van der Waals force
- 반응에 따른 공유결합
- 수소결합

상기에 언급한 흡착력에 대한 추가적인 세부사항은 Crittenden(1992)에 의한 자료를 참고할 수 있다. 화학적 흡착과 물리적 흡착을 구분하는 것은 어렵기 때문에 수착(Sorption)이라는 용어가 종종 사용된다.

흡착공정은 단계적으로 일어나기 때문에 가장 느린 단계를 율속단계(rate limiting step)라 정의한다. 일반적으로 물리적 흡착이 주요 흡착방법이라면, 물리적 흡착율은 빠르기 때문에 확산 이동단계 중 한 단계가 전체속도를 좌우하는 율속단계가 된다. 반대로 화학적 흡착이 주요한 흡착방법이 되면 대개 흡착단계가 율속단계가 된다. 수착율(Sorption rate)이 탈착율(Desorption rate)과 같을 때 평형상태라고 하고, 흡착용량은 흡착등온식에서 결정한다.

## 2. 흡착등온선의 형태

일정한 온도에서 흡착량과 평형농도(또는 평형압력)의 관계를 나타내는 것이 흡착등온선이다. 흡착현상은 이 흡착등온선에 의해 기술되며, 흡착등온선의 전형적 형태를 Fig. 2에 나타내었다<sup>39)</sup>.

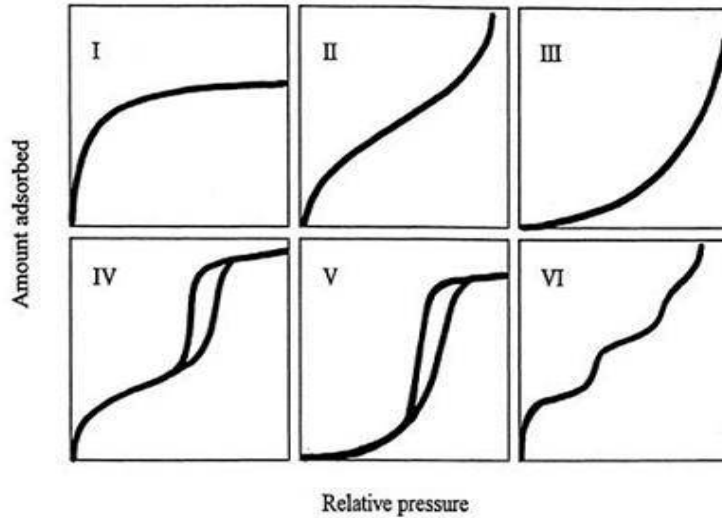


Fig. 2. Classification of adsorption isotherm diagrams.

흡착등온선은 제거하고자하는 물질에 대한 흡착법의 적용 여부를 결정할 수 있는 중요한 판단 기준이 되며, Brunauer는 흡착등온선은 Fig. 2와 같은 유형으로 분류하였다. I형 흡착등온선은 평형농도(또는 압력)가 증가함에 따라 어느 한계까지는 흡착량이 급격히 증가하는 Langmuir형 흡착등온선이라 한다. 흡착이 단분자층에 한정하고 있을 때 얻어지는 형태이며, 매우 미세한 세공구조를 가지는 흡착제에 대한 물리흡착에서 일어난다. II형 흡착등온선은 비다공성 흡착제에 대한 다분자층 물리 흡착에서 나타나는 형태이며 흔히 S자형 흡착등온선이라고 부르며, BET형과 Frenkel-Halsey형 이라고도 한다. 이 형태는 흡착등온선에서 명확한 변곡점을 가지는 특징이 있으며, 변곡점까지는 단분자층 흡착의 형성을 나타내었다. 미세한 세공을 가지는 다공성 흡착제에 대한 물리흡착도 아 형태가 되며, 이 경우 변곡점은 표면에 대한 단분자층 흡착 전체와 가느다란 세공에 의한 응축과의 합을 나타내고 있다. III유형은 초기(낮은 평형농도 또는 낮은 압력)의 단분자층에서의 흡착력이 비교적 작을 때 생기는 형태로 매우 드문 유형의 흡착등온선이다. IV형과 V형은 초기의 흡착력은 II형과 III형과 각각 유사하나 평형농도(또는 압력)이 증가 할수록 모세관 응축 현상에 의한 히스테리시스(hysteresis)가 나타나는 유형이다. VI형은 최근에 발표된 유형으로 평형농도에 따라 흡착능력이 계단식으로 변화를 반복하는 특징을 가지는 유형으로서 계단형 또는 혼합형 흡착등온선이라 한다<sup>40)</sup>.



### 3. 흡착등온식(Adsorption isotherm)

흡착등온식은 피흡착제의 용액에서의 농도와 흡착량 사이의 평형관계를 정량적으로 표현한 식이다. 가장 일반적으로 널리 사용되는 흡착등온식은 Langmuir, Freundlich 식이다<sup>39)</sup>.

#### 가. Langmuir isotherm

Langmuir 흡착등온식은 단일층 흡착을 설명하는데 이용된다. Langmuir는 흡착은 Monolayer coverage를 넘지 않으며, 모든 흡착자리(Site)는 동등하고 표면적은 균일하며, 어떤 Site에 부착되는 분자는 인접 Site의 흡착과는 무관하다는 가정 하에 다음과 같은 식으로 정리된다.

$$\frac{x}{m} = \frac{X_m b C_e}{1 + b C_e} \dots\dots\dots (19)$$

$$\frac{\frac{x}{m}}{C_e} = \frac{X_m b}{C_e + b C_e^2} \dots\dots\dots (20)$$

$$\frac{C_e}{\frac{x}{m}} = \frac{1}{X_m b} + \frac{1}{X_m} C_e \dots\dots\dots (21)$$

여기서,  $C_e$  : 평형농도(mg/L),  $\frac{x}{m}$  : 단위흡착량(피흡착제의 질량/흡착제의 질량, mg/g),  $X_m$  : 흡착제의 최대 피흡착제 수용능력,  $b$  : 흡착제의 피흡착제에 대한 친화도를 나타냈다.  $C_e$ 가 커질수록 흡착제의 Site는 포화되고  $x/m$ 은  $X_m$ 에 접근한다<sup>38)</sup>.

#### 나. Freundlich isotherm

Freundlich 흡착등온식은 흡착반응의 구체적인 이론적 근거 없이 실험적 결과를 단순히 기술하기 위한 경험식이긴 하지만 여러 가지 조건에서 광범위하게 유용하다는 것이 밝혀졌다. 용액으로부터 물질의 흡착을 묘사하는데 가장 보편적인 흡착 모델로 Freundlich에 의해 다음과 같이 제안되었다.

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots\dots\dots (22)$$

여기서,  $x$  : 흡착제에 흡착된 흡착질의 질량(mg),  $m$  : 흡착제의 질량(g),  $K_f$  : Freundlich 흡착계수(피흡착제의 질량/흡착제의 질량),  $C_e$  : 평형상태에서 용액에 남아있는 흡착질 농도(mg/L),  $n$  : 흡착농도의 변화에 따른 피흡착제의 친화도의 변화 척도를 나타냈다.

이 등온식은 각 피흡착제에 대하여 서로 다른 친화도를 갖는 흡착제상의 자리가 존재하면 각 자리는 Langmuir 등온식을 따른다는 가정을 이용하면 Langmuir 등온식으로부터 유도할 수 있다. 만약  $n=1$ 인 경우 Freundlich 등온식은 선형 등온식과 같아지며 이는 모든 흡착제의 자리가 피흡착제에 대하여 동일한 친화도를 가짐을 의미한다.  $n>1$ 인 경우에는 흡착밀도가 감소함에 따라 친화도가 감소함을 나타낸다.

위의 식을 선형으로 변화시키기 위해서는 양변에  $\log$ 을 취하여

$$\log \frac{x}{m} = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots\dots\dots (23)$$

과 같이 정리 하고 직선의 기울기와 절편을 이용하여  $K_f$ 와  $n$ 값을 구할 수 있다.  $K_f$ 값이 커질수록 흡착이 효과적이며,  $1/n$ 값이 2보다 크면 등온흡착선의 기울기가 커져 흡착이 효과적이지 못한다.  $n$ 은 흡착의 용이도(Favorability) 및 흡착제/피흡착물 간의 흡착능력을 나타내는 인자로서, 일반적으로  $n$ 값이 2~10의 값을 가지면 양호한 흡착능을 나타낸다<sup>38),41)</sup>.

## 4. 흡착제의 종류

### 가. 활성알루미나(Activated alumina)

활성알루미나는 물에 대한 친화력(affinity)이 가장 큰 고체 중의 하나이며, 친수성과 넓은 표면적으로 인하여 공업적으로 널리 사용되고 있다. 활성알루미나는  $Al(OH)_3$ 의 가열 탈수에 의해 공업적으로 생산되고 있으며, 흡착제로 이용되는 활성알루미나는 주로  $\gamma-Al_2O_3$ 를 말한다.

Kawasaki 등<sup>42)</sup>의 연구에 의하면 활성알루미나는 소성 온도에 따라 비표면적과 표면 Hydroxyl group의 농도 및 표면 pH가 밀접한 관계를 가지고 있는 것으로 보고하고 있는데, 소성온도 300 °C에서 비표면적이 크게 증가하고 400 °C에서 최대의 비표

면적을 가지며 1,000 °C에서는 비표면적이 급격히 감소한다. 표면 Hydroxyl group 농도는 소성온도 400 °C에서 최대를 나타내었으며 400 °C를 넘으면 감소하기 시작하여 1,000 °C 이상에서는 급격히 감소하는 결과를 보였다. 비표적인 큰 활성알루미나( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )는 약 800 °C이상으로 소성하면 비표면적인 작은 불활성인  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 로 변화하기 때문에 표면 Hydroxyl group의 농도와 표면 pH 또한 변화 된다.

Hill 등<sup>43)</sup>의 연구에서도 소성온도에 따른 활성알루미나의 결정구조의 변화에 대하여 보고하였다.

소성온도에 따른 비표면적, 표면 Hydroxyl group 의 농도 및 표면 pH의 관계는 Table 7과 같다<sup>42)</sup>.

Table 7. Specific surface area and the concentration of hydroxyl group of activated alumina calcined at the different temperatures

Calcined Temp (°C)	Specific Surface area(m <sup>2</sup> /g)	Specific pH	Concentration of hydroxyl group (mmol/g)
Untreated	4.2	8.7	2.7
200	4.6	9.3	2.8
300	253.9	9.7	4.6
400	295.3	9.8	5.0
500	227.3	9.3	4.8
600	176.1	9.4	4.6
700	147.7	9.6	4.2
800	128.1	9.6	3.8
900	95.4	9.7	3.4
1,000	36.8	10.0	1.0
1,100	20.8	10.3	1.0
1,150	17.7	10.2	1.6

알루미나는 화학적으로 안정하고 융점이 높으며(2,050°C), 전기절연성, 기계적 강도 등의 물리적 성질이 우수하기 때문에 산업분야에서 광범위하게 사용된다.

## 5. 흡착제의 특성

산업용으로 일반적으로 사용되고 있는 흡착제들의 특성을 Table 8과 같이 정리하였다<sup>44),45),46)</sup>.

Table 8. Characteristics of adsorbents

Division	Activated Carbon	Silica gels	Activated Alumina	Zeolite
성분조성	목재, 석탄	SiO <sub>2</sub> - 98%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - 98%	[(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> (SiO <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> ]
비 중	-	2.2	2.6	1.1
충진밀도 (g/cm <sup>3</sup> )	0.35~0.45	0.7~0.9	0.7~0.9	0.5~0.7
기공크기 (Å)	20~30	40~70	20~50	40~60
표면적 (m <sup>2</sup> /g)	800~1,500	200~400	600~800	500~700
흡착능력 (g/g)	0.4~0.5	0.2~0.3	0.35~0.5	0.2~0.3
재생온도 (°C)	-	150~180	175~250	200~320
특 징	높은 소수성 표면 특성 때문에 기체, 액체상의 유기물이나 비극성 물질들을 흡착하는데 적합함.	수분에 대한 흡착력이 매우 크고 흡습성이 우수하나 흡습시 기계적 강도가 약화됨.	기계적 충격·마찰에 대한 강도가 높음. 비표면적 증대를 위해 실리카겔을 첨가할 수 있음. 상대습도 65% 이상시 흡습력이 급상승함.	수분함량이 낮은 수증기 분압하에서도 큰 흡착량을 갖음.  일반적으로 미량의 수분을 포함한 가스의 조건조제로 사용

## 제3장 실험내용 및 분석방법

### 제1절 실험내용

#### 1. 황토복합체(Loess complex)의 제조

##### 가. 실험재료

실험에 사용된 황토는 전라북도 고창군 공음면 칠암리 (주) 고창황토를 구입하였으며, Ca은 분말생석회 CaO(Calcium Oxide, (주) 총무과학) 85% 이상 함유, Al은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Aluminium sulfate, 고려화학주식회사) 17.0% 이상 함유된 것을 사용하였다.

실험수는 Potassium dihydrogenphosphate(KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, Wako) 0.439 g을 증류수 1,000 ml에 녹여 100 ppm 농도로 조제 후 희석하여 1 ppm을 사용하였다.

## 나. 제작조성비

Table 9는 100 g 기준으로 한 황토복합체의 제작조성비를 나타낸 것이다.

Ca을 첨가한 황토복합체(Loess-Ca)는 황토와 Ca의 비율을 9:1~6:4까지 조절하며 제작하였고, Ca-Al을 첨가한 황토복합체(Loess-Ca-Al)와 Al을 첨가한 황토복합체(Loess-Al)는 혼합에 필요한 수분을 10% Al 포화용액으로 대체하여 제작하였다.

Table 9. Composition made of loess composites (Per 100g)

Division	Sample	Loess (g)	CaO (g)	Alum (Wt)*	Water (Wt)*
1	Loess	100	-	-	50%
2	Loess-Ca(9:1)	90	10	-	50%
3	Loess-Ca(8:2)	80	20	-	50%
4	Loess-Ca(7:3)	70	30	-	50%
5	Loess-Ca(6:4)	60	40	-	50%
6	Loess-Ca(9:1)-Al	90	10	50%	-
7	Loess-Ca(8:2)-Al	80	20	50%	-
8	Loess-Ca(7:3)-Al	70	30	50%	-
9	Loess-Ca(6:4)-Al	60	40	50%	-
10	Loess-Al	100	-	50%	-

\* Wt : Water content



Fig. 3. Manufacturing method of loess complex.

## 다. 제조과정

Fig. 4는 황토복합체의 제조과정을 나타낸 것이다.

실험에 사용된 황토와 분말생석회는 자연건조 시켜 분쇄 후 입경 100 mesh로 체가름하여, 건조기에서 105 °C로 24시간 동안 증발 건조시킨 후 데시게이터에 보관하여 사용하였다. Al은 10% 포화용액을 사용하였다.

각 조성에 따른 황토복합체를 제작하여 5일 자연건조 시킨 후 300°C~900°C까지 온도 변화를 주어 전기로에서 2시간씩 소성시킨 후 데시게이터에 방냉 후 실험에 사용하였다.

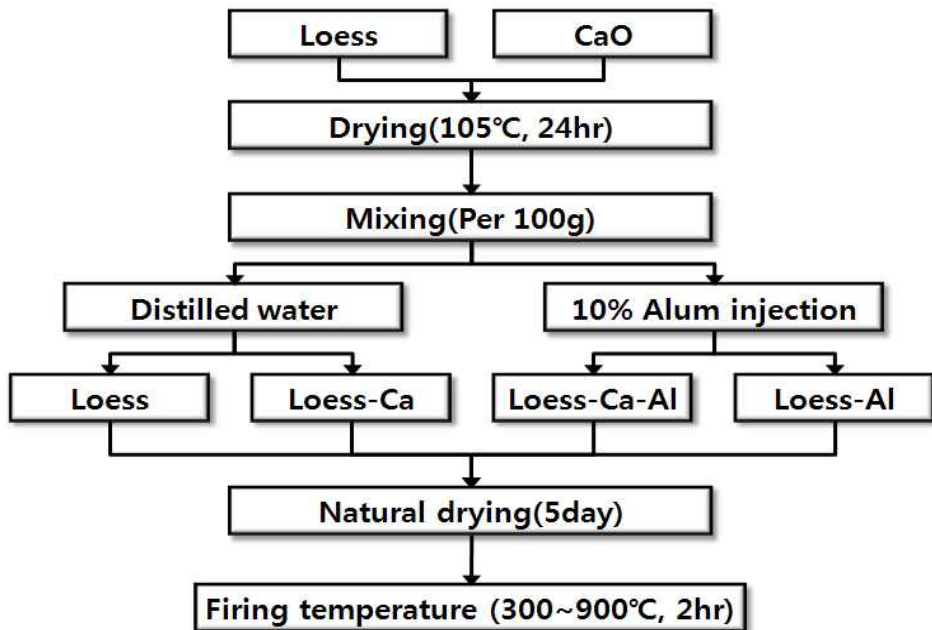


Fig. 4. Loess complex manufacturing process.

## 2. 황토복합체의 용해율

인 흡착에 적용 가능한 복합체를 선정하기 위해 황토복합체 1 g에 PO<sub>4</sub>-P 1mg/L 용액 200 ml을 주입하여 25℃ 120 rpm에서 96시간 교반하여 용해율을 조사하였다.

제조된 황토복합체는 수용액 상태의 반응과정에서 용해되거나 부서질 수가 있으므로 증류수에 접촉 전과 후의 황토복합체의 무게 변화를 측정하여 표면으로부터 용해되거나 부서지는 황토복합체의 양을 비교함으로써 황토복합체의 물리적 결합력을 간접적으로 식(24)과 같이 황토복합체의 용해율(DR : Dissolution Ratio)로 계량화하였다.

$$DR(\%) = \frac{W_i - W_f}{W_i} \times 100 \dots\dots\dots(24)$$

여기서 DR는 황토복합체의 용해율 (%), W<sub>i</sub>와 W<sub>f</sub>는 각각 반응전과 반응후의 황토복합체의 중량(g)을 나타낸다.

## 3. 황토복합체의 인 흡착

### 가. 소성온도에 따른 인 흡착

소성온도에 따라 표면과 비표면적이 달라지므로 소성온도에 따른 황토의 인 흡착특성을 알아보기 위해, 황토복합체의 용해율에서 선정된 황토복합체 1 g에 PO<sub>4</sub>-P 1mg/L 용액 200 ml을 주입하여 25℃ 120 rpm에서 6시간 교반 후 0.45 μm 여지로 여과 후 PO<sub>4</sub>-P를 측정하였다.



## 나. pH에 따른 인 흡착

pH 변화에 따른 인 흡착 특성을 알아보기 위하여, pH 범위를 3~10까지 조절된 PO<sub>4</sub>-P 1 mg/L 200 ml 용액과 복합체를 1 g씩 주입하여 25°C 120 rpm에서 6, 12, 24 및 48시간 교반 후 0.45 μm 여지로 여과 후 여액의 pH와 PO<sub>4</sub>-P를 측정하였다. 인공호소수의 초기 pH는 5.7~6.6이었으며, pH 조절을 위해 0.1N-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 1N-NaOH를 사용하였다.

## 다. 흡착평형

시간에 따른 흡착 평형을 알아보기 위하여, PO<sub>4</sub>-P 1 mg/L 200 ml 용액과 복합체를 1, 2 및 3 g씩 주입하여 25°C 120 rpm에서 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 12 및 24시간 간격으로 교반 후 0.45 μm 여지로 여과 후 시간대별 PO<sub>4</sub>-P를 측정하였다. 실험 전·후의 PO<sub>4</sub>-P의 농도를 비교하여 흡착된 PO<sub>4</sub>-P의 양을 계산하여 시간에 따른 PO<sub>4</sub>-P의 제거효율을 산출하였다.

## 4. Freundlich 및 Langmuir 등온흡착식

등온 흡착을 알아보기 위하여, PO<sub>4</sub>-P 1 mg/L 200 ml 용액과 복합체를 1, 3, 5, 8 및 10 g 씩 주입하여 25 °C에 120 rpm으로 2시간 교반 후 0.45 μm 여지로 여과 후 PO<sub>4</sub>-P를 측정하였다. 초기농도(C<sub>0</sub>)와 평형농도(C<sub>e</sub>) 차이를 계산하여 평형 농도에 따른 복합체 단위 무게당 흡착량을 비교하여 복합체의 흡착능력을 비교하였다. 복합체의 흡착 특성은 Freundlich 등온 흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용하여 조사하였다.

## 5. 황토복합체의 인 흡착 메카니즘 분석

황토복합체 내에 첨가된 Ca<sup>2+</sup>, Al과 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 반응 메카니즘을 알아보기 위하여, 초기 pH를 3, 5, 7, 9 및 10로 조절된 증류수와 PO<sub>4</sub>-P 1 mg/L 실험수에 각각 황토복합체를 1 g씩 넣고 48시간 반응 후 생성된 여액의 Ca<sup>2+</sup>, Al, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 및 PO<sub>4</sub>-P를 분석하였다.

## 제2절 분석방법

pH, PO<sub>4</sub>-P, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Al<sup>3+</sup> 등을 분석하였다. PO<sub>4</sub>-P 분석은 수질오염공정시험법<sup>47)</sup>에 의하였고, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Al<sup>3+</sup>는 분석기기를 이용하여 분석하였다.

Table 10에 각 분석항목의 분석방법, 분석기기를 나타내었다.

복합체의 표면은 전계방사주사전자현미경(Field Emission Scanning Electron Microscope; FE-SEM, HITACHI S-4800)을 통해, 정성과 정량은 EDS(Energy Dispersive x-ray Spectroscopy) 분석을 통해 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup> 및 Al<sup>3+</sup>의 흡착 유무를 조사하였다.

Table 10. Analytical methods and devices

Parameter	Analytical method	Analytical device
pH	Glass electrode method	pH meter (Thermo Scientific Orion 810UWMMD)
PO <sub>4</sub> -P	Ascorbic acid reduction method	UV-Spectrophotometer (UV-160A, SHIMADZU)
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	Ion Chromatography	DX-120 Ion Chromatography (DIONEX)
Ca <sup>2+</sup>	Ion Chromatography	DX-120 Ion Chromatography (DIONEX)
Al <sup>3+</sup>	Inductively coupled plasma-mass spectroscopy	ICP-MS (DRC-II Perkinelme, USA)

## 제4장 결과 및 고찰

### 제1절 황토복합체의 물성

#### 1. 용해율

각 조성비에 따라 제작한 황토복합체를  $PO_4$ -P용액과 96시간 접촉하여 용해율을 조사하였다.

Fig. 5는 복합체 중 Loess-Ca과 Loess-Ca-Al을 시료와 접촉 후 사진이다.

복합체를 96시간 교반한 결과, Loess-Ca 복합체는 Ca의 양이 증가할수록 용해되는 양이 적었다. Loess-Ca-Al 복합체는 Al의 첨가로 결합력이 높아져 용해율이 낮은 것으로 판단된다.

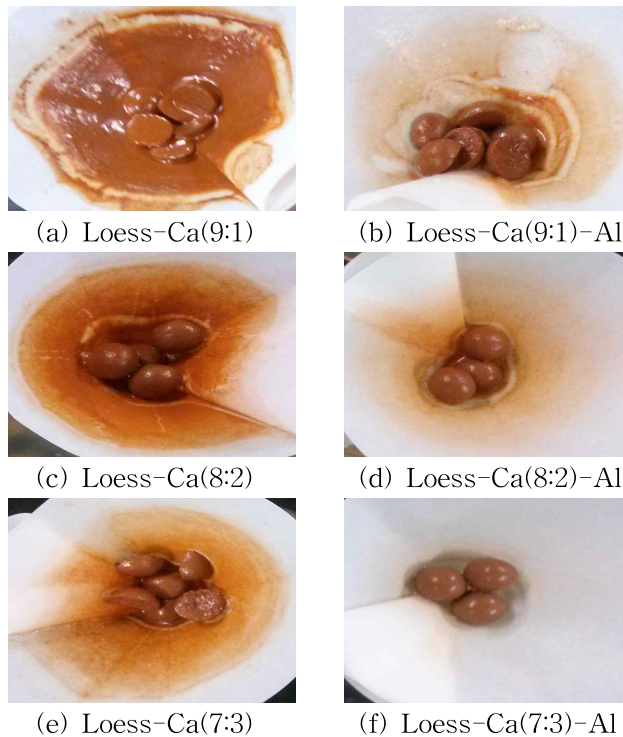


Fig. 5. After contact with the loess samples filtered complexes.

황토복합체를 조성비와 소성온도에 따라 제작하여 인공실험수와 반응시켜 황토복합체의 용해율 변화를 시간에 따라 나타내었다.

300~700℃에서 소성한 복합체는 모두 형태를 유지하고 있었으나, 800 및 900℃에서 소성된 복합체는 소성 과정 중에 파쇄되어 실험에 적용할 수 없었다. 300℃에 소성한 복합체는 인공실험수와 반응 직후 용해되어 용해율 변화를 나타낼 수 없었다.

Table 11~14과 Fig. 6~9은 복합체가 소성온도 400~700℃에서 반응 시간에 따른 용해율 변화를 나타내었다.

Table 11. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(400℃ firing temperature)

Loess complex		Time	0	1	6	12	24	48	96
Loess			0	15	38	50	75	80	95
Loess-Ca	9:1		0	11	31	40	49	55	77
	8:2		0	9	28	35	41	51	66
	7:3		0	5	20	25	30	43	56
	8:4		0	8	24	28	39	50	63
Loess-Ca-Al	9:1		0	5	20	25	35	41	54
	8:2		0	4	15	19	22	35	41
	7:3		0	3	10	12	19	25	29
	8:4		0	3	13	15	22	31	35
Loess-Al			0	13	32	46	68	75	80

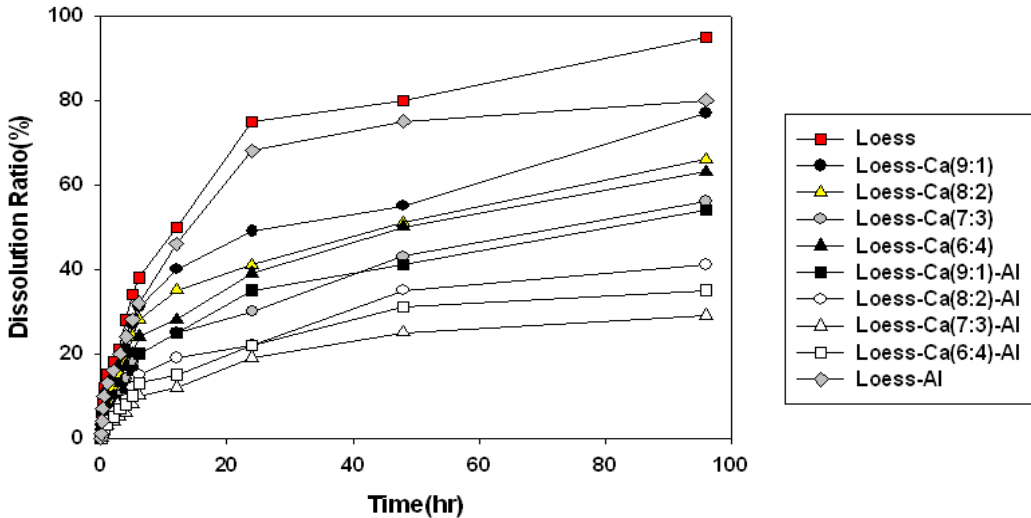


Fig. 6. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(400℃ firing temperature).

Table 12. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(500°C firing temperature)

Loess complex		Time	0	1	6	12	24	48	96
Loess			0	18	39	51	78	81	96
Loess-Ca	9:1		0	14	36	44	53	65	77
	8:2		0	12	33	39	47	54	69
	7:3		0	8	25	29	34	46	59
	8:4		0	11	31	35	45	56	68
Loess-Ca-Al	9:1		0	8	24	27	33	44	57
	8:2		0	7	20	23	26	38	44
	7:3		0	6	15	16	23	28	32
	8:4		0	6	18	19	25	34	38
Loess-Al			0	16	37	50	72	75	83

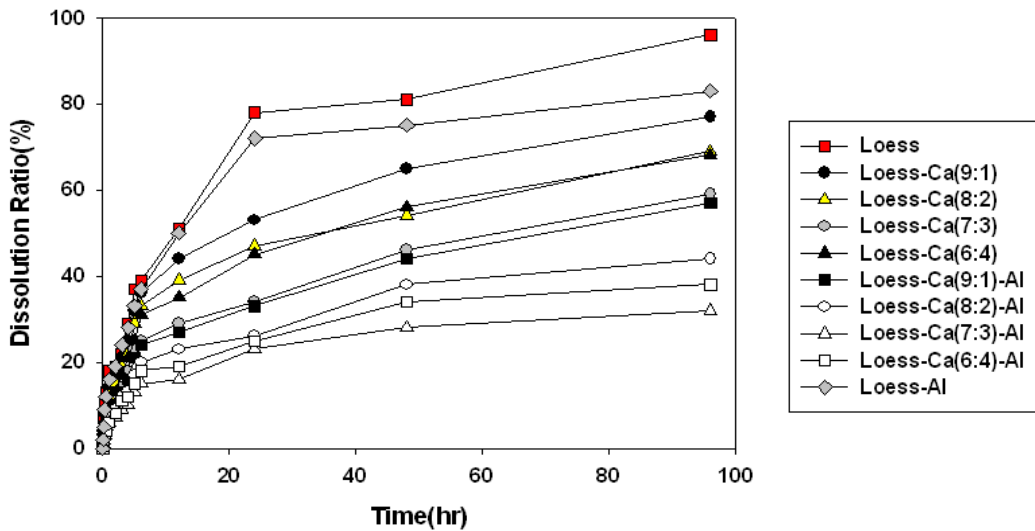


Fig. 7. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(500°C firing temperature).

Table 13. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(600°C firing temperature)

Loess complex		Time	0	1	6	12	24	48	96
Loess			0	15	38	50	75	80	95
Loess-Ca	9:1		0	13	33	42	51	57	79
	8:2		0	11	30	37	43	53	68
	7:3		0	7	22	27	32	45	58
	8:4		0	11	32	41	50	61	70
Loess-Ca-Al	9:1		0	7	22	27	37	43	56
	8:2		0	6	17	21	27	37	43
	7:3		0	5	12	14	21	27	31
	8:4		0	5	15	17	22	31	37
Loess-Al			0	15	34	48	70	77	82

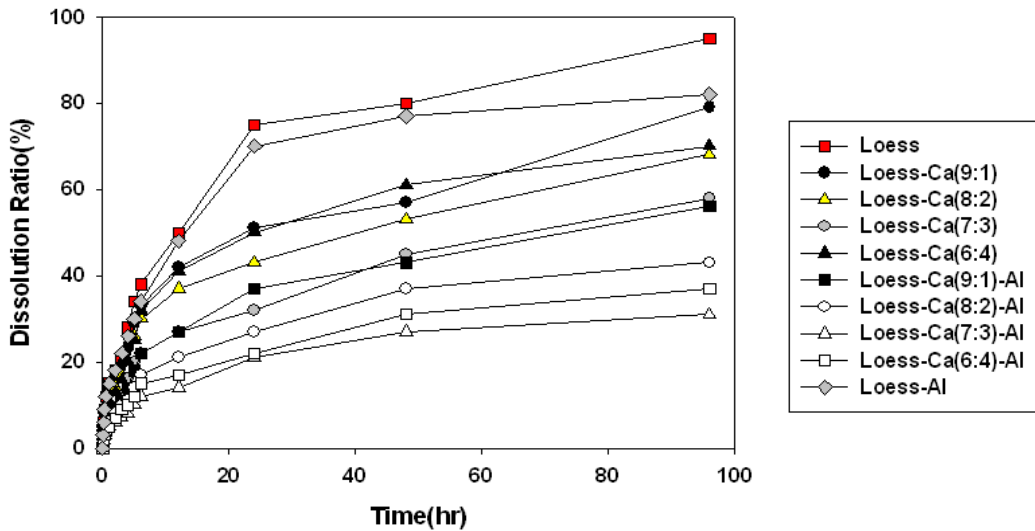


Fig. 8. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(600°C firing temperature).

Table 14. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(700°C firing temperature)

Loess complex		Time	0	1	6	12	24	48	96
Loess			0	14	37	47	72	77	92
Loess-Ca	9:1		0	14	41	52	61	71	89
	8:2		0	14	36	46	55	62	84
	7:3		0	11	29	34	45	57	69
	8:4		0	12	33	41	47	58	73
Loess-Ca-Al	9:1		0	8	26	35	41	51	61
	8:2		0	7	25	33	39	47	55
	7:3		0	6	23	31	37	45	52
	8:4		0	7	27	35	44	51	59
Loess-Al			0	17	36	50	72	79	84

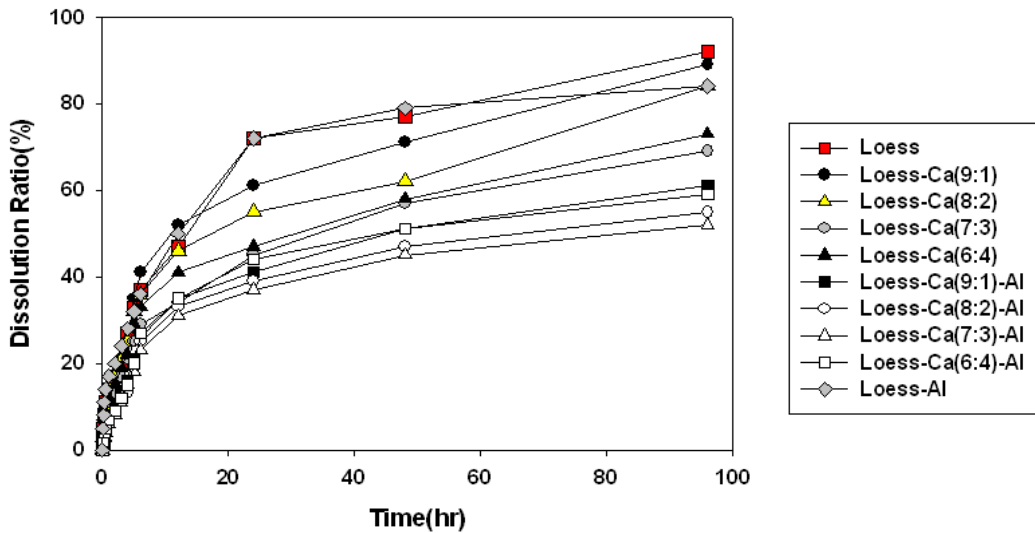


Fig. 9. Change of the dissolution rate of the complex of loess according to the reaction time(700°C firing temperature).



400~700℃ 소성온도를 다르게 하여 용해도 실험을 한 결과, 700도에서 황토복합체의 용해도가 다른 실험 조건에 비해 높았으며, 400, 500 및 600℃ 조건에서 Ca의 조성비와 Al의 첨가유무가 다른 황토복합체를 비교한 결과 Loess-Ca(7:3)-Al 황토복합체가 용해도가 가장 낮았다. 용해율이 증가되는 것은 황토복합체의 결합력이 점차 약화된다고 판단할 수 있으므로 반응시간이 증가할수록 황토복합체의 결합력은 점차 감소하는 경향을 파악할 수 있었다.

황토에 분말생석회과 혼합하여 만든 경우 제거효율은 좋으나 쉽게 풀어지거나 깨지는 경우가 많았다. 그러나 Al을 첨가하여 소성한 황토복합체는 용해율이 낮은 것을 볼 수 있어 Al이 복합체의 결합력을 높여 용해율을 낮추는 역할을 한 것으로 판단된다.

이러한 결과로부터, 복합체 1 g당 Ca와 Al을 첨가한 황토복합체가 강도가 가장 높아, 수처리 적용이 가능하다고 판단된다.

## 2. 표면분석

소성온도에 따른 입자의 표면특성을 조사하기 위하여 FE-SEM를 이용하여 분석하였다.

Fig. 10는 Loess-Ca(7:3)과 Loess-Ca(7:3)-Al 소성온도별 SEM 사진이다.

소성온도에 따른 형태학적인 큰 변화를 볼 수가 없었다.

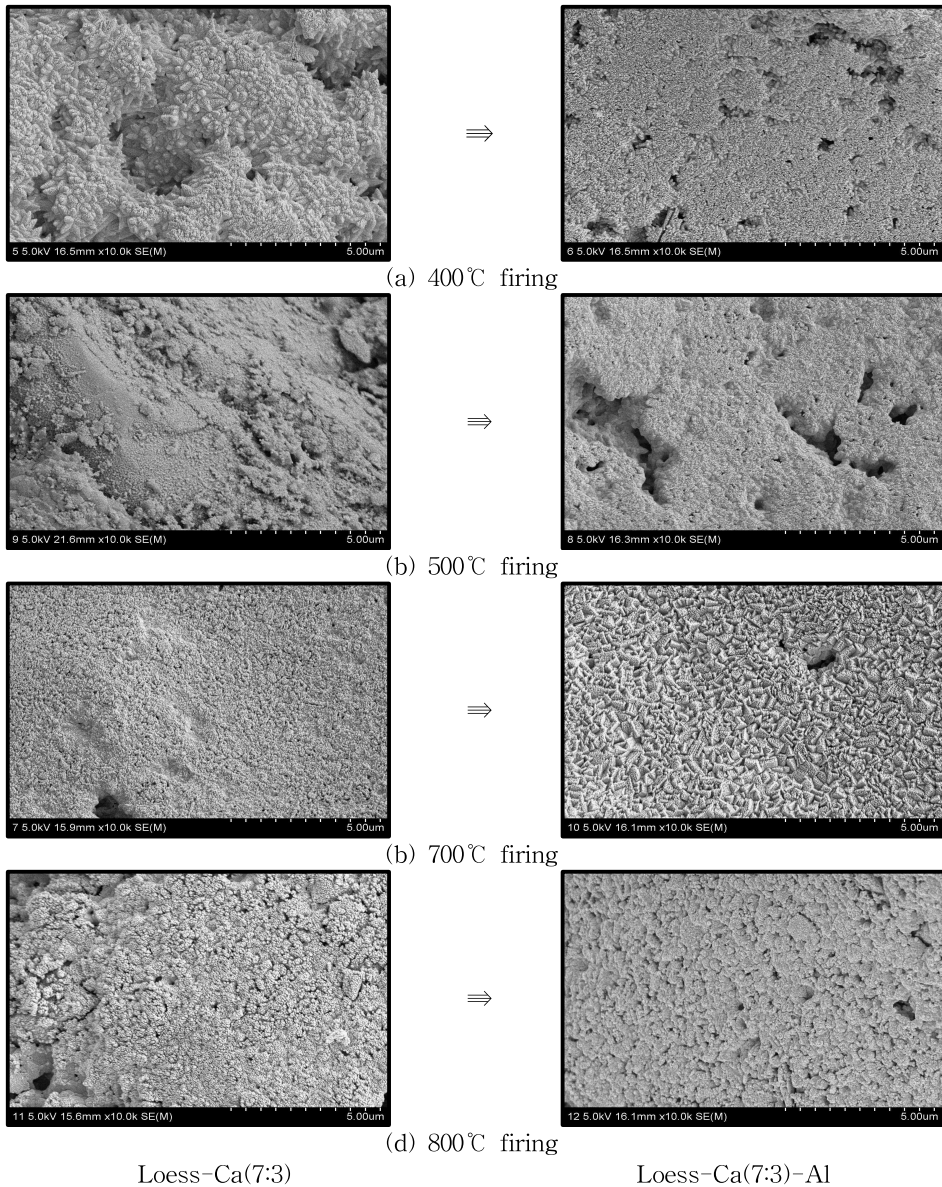


Fig. 10. SEM image of Loess-Ca(7:3) and Loess-Ca(7:3)-Al(\*10,000).

## 제2절 황토복합체의 인 흡착

### 1. 소성온도에 따른 인 흡착

Fig. 11는 황토복합체의 용해율에서 선정된 Loess-Ca-Al으로 조성된 황토복합체를 400, 500 및 600℃에서 소성하여 인 제거 효율을 나타냈다.

400℃에서 소성한 Loess-Ca(9:1)-Al 52.2%, Loess-Ca(8:2)-Al 58.5%, Loess-Ca(7:3)-Al 65.4%, Loess-Ca(6:4)-Al 69.0%의 제거효율을 보였고, 500℃에서 소성한 Loess-Ca(9:1)-Al 42.1%, Loess-Ca(8:2)-Al 49.6%, Loess-Ca(7:3)-Al 56.0%, Loess-Ca(6:4)-Al 60.0%의 제거효율을 보였고, 600℃에서 소성한 Loess-Ca(9:1)-Al 37.0%, Loess-Ca(8:2)-Al 44.2%, Loess-Ca(7:3)-Al 51.0%, Loess-Ca(6:4)-Al 55.0%의 제거효율을 보였다.

소성온도에 따른 제거효율은 Loess-Ca(6:4)-Al > Loess-Ca(7:3)-Al > Loess-Ca(8:2)-Al > Loess-Ca(9:1)-Al로 나타났고, 소성온도가 올라갈수록 인의 제거효율은 낮아졌다. 이는 일반적으로 소성온도가 올라갈수록 황토는 유리화가 된다고 알려져 있으며, 유리화에 의해 인 제거효율이 떨어진 것으로 판단된다<sup>14)</sup>.

따라서 400℃에 소성시킨 황토복합체가 인 제거효율에 가장 적합한 것으로 판단된다. 이러한 결과는 최 등<sup>14)</sup>의 연구결과와 일치함을 보였다.

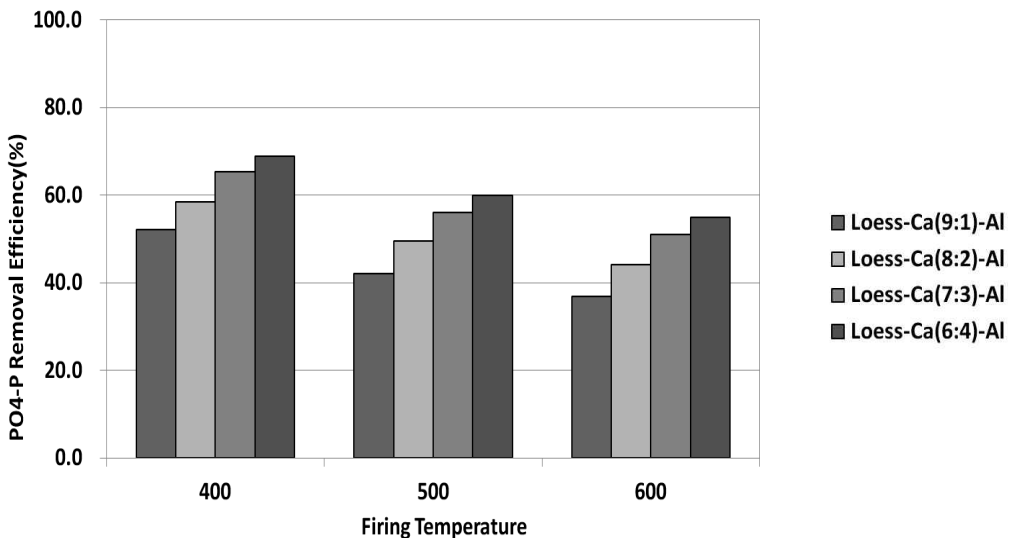


Fig. 11. According to the firing temperature(°C) of phosphorus removal efficiency.

## 2. pH에 따른 인 흡착

400 °C에 소성시킨 Loess-Ca-Al 복합체들의 pH에 따른 인 흡착 효율을 Table 15~18과 Fig. 12~15에 나타내었다.

Table 15. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(9:1)-Al)

pH Time	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
6	29.6	38.8	44.6	51.8	57.9	62.3	54.6	48.8
12	43.9	58.9	65.7	69.2	74.6	77.9	72.5	68.9
24	62.5	79.0	83.5	86.5	88.1	89.9	87.5	84.8
48	74.9	88.5	93.8	95.7	96.8	96.9	95.3	94.2

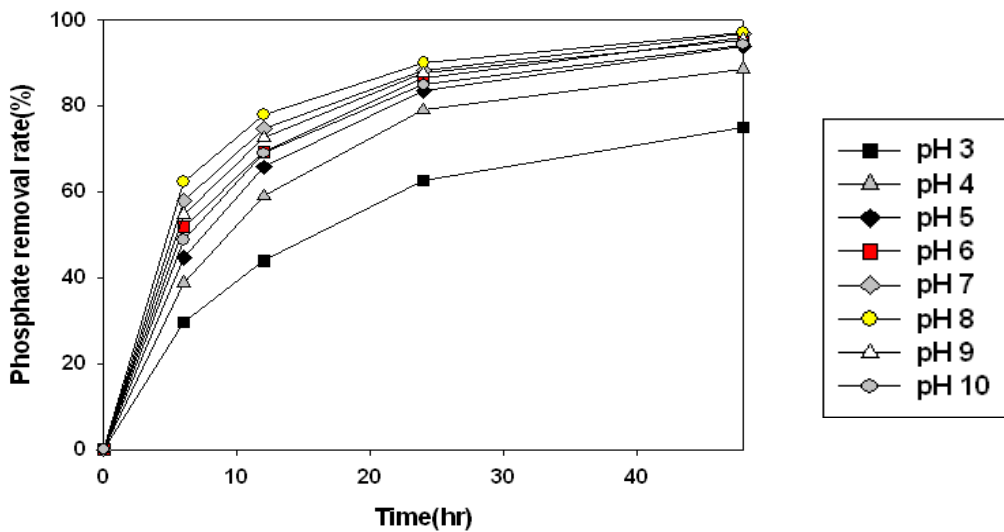


Fig. 12. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(9:1)-Al).

Table 16. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(8:2)-Al)

Time \ pH	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
6	39.3	46.8	51.3	61.2	70.2	71.5	65.7	59.3
12	50.9	61.2	71.2	75.7	83.9	82.5	78.0	73.5
24	68.9	80.2	87.9	89.2	92.3	91.3	89.5	87.9
48	81.2	87.9	91.5	95.3	96.5	96.6	95.1	93.5

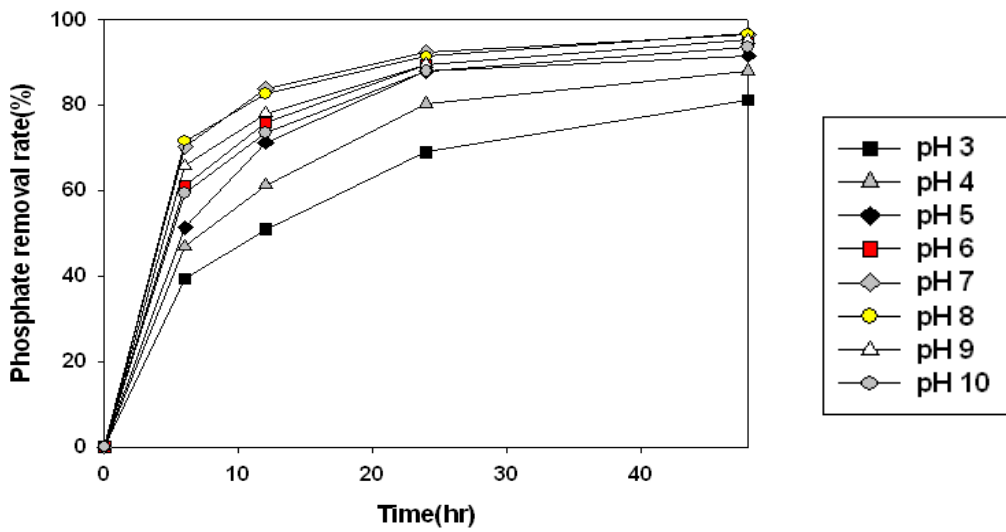


Fig. 13. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(8:2)-Al).

Table 17. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(7:3)-Al)

Time \ pH	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
6	54.6	61.2	68.8	73.5	79.0	79.2	75.5	71.2
12	63.3	69.1	80.2	88.8	93.5	93.2	87.9	81.2
24	81.0	91.0	97.9	96.0	97.9	98.0	92.0	91.0
48	96.0	97.5	98.9	99.6	99.6	99.8	98.0	97.5

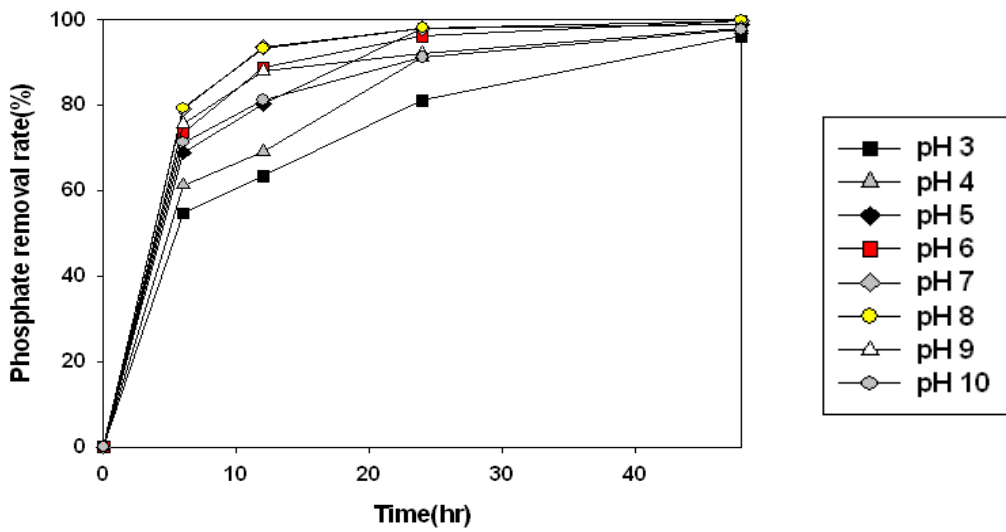


Fig. 14. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(7:3)-Al).

Table 18. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(6:4)-Al)

Time \ pH	pH 3	pH 4	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10
6	53.5	59.3	67.5	71.3	76.5	78.5	75.2	70.4
12	58.9	63.9	72.5	86.0	95.7	90.0	85.0	82.0
24	70.1	73.6	86.9	93.5	97.1	96.8	93.5	91.1
48	82.0	86.9	97.5	99.6	98.9	99.9	98.9	97.0

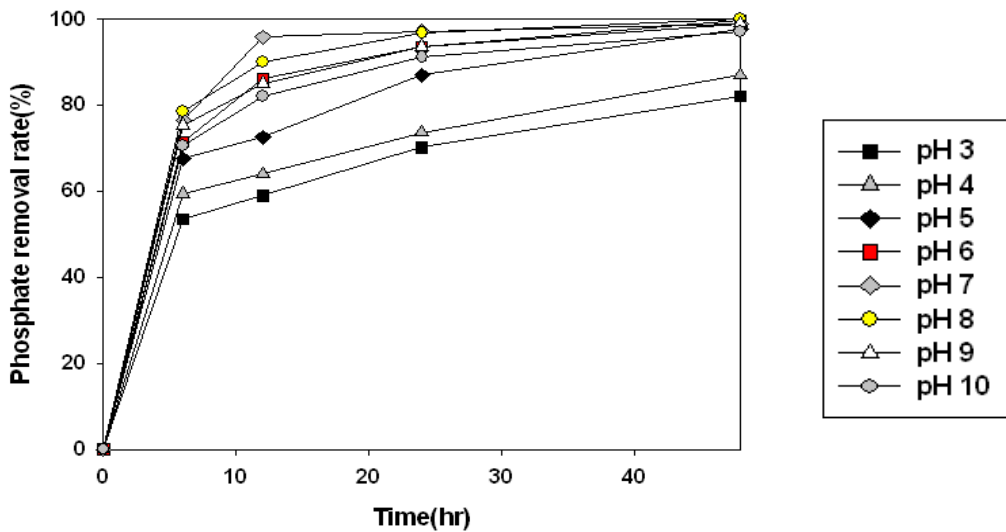


Fig. 15. Effect of pH on PO<sub>4</sub>-P removal rate in loess composite(Loess-Ca(6:4)-Al).

이러한 결과로부터, pH가 산성 영역에서 중성 영역으로 변화됨에 따라 인 제거율 증가하다가 다시 알칼리성 영역에서는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 알칼리성 영역보다 산성 영역에서 제거성능이 우수하였고, 중성부근에서 제거율이 가장 높게 나타나 pH 5~8에서 인 제거효율 가장 우수하였다.

Jianda 등<sup>48)</sup> 연구와 같이 pH에 따라 인의 존재 형태가 다르기 때문에 pH 3이하에서 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 형태로 존재하는 양이 많기 때문에 인의 제거효율이 낮아지고, pH가 증가할수록 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 및 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>의 형태로 변화하여 인의 제거가 활발해 진 것으로 판단된다.

그러나 pH가 9이상 증가하면 OH<sup>-</sup> 농도가 증가하여 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 농도와 경쟁하기 때문에 제거 효율이 저하되는 것으로 사료된다.

### 3. 황토복합체의 인 흡착평형

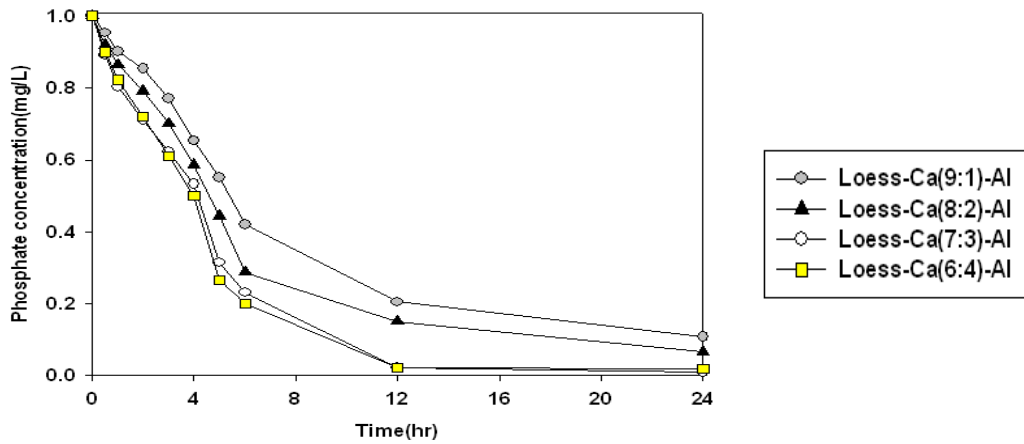
1 mg/L 농도로 조제된  $\text{PO}_4\text{-P}$  용액 200 mL에 복합체를 각 1, 2 및 3 g씩 투입하여, 회전 속도 120 rpm으로 교반하면서 시간에 따른  $\text{PO}_4\text{-P}$  농도를 분석하였다.

Fig. 16은 접촉 시간별  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 농도 분석 결과이며, Fig. 17은 시간경과별  $\text{PO}_4\text{-P}$ 의 제거효율이다. 각 복합체별 시간에 따른 평형상태를 확인할 수 있다.

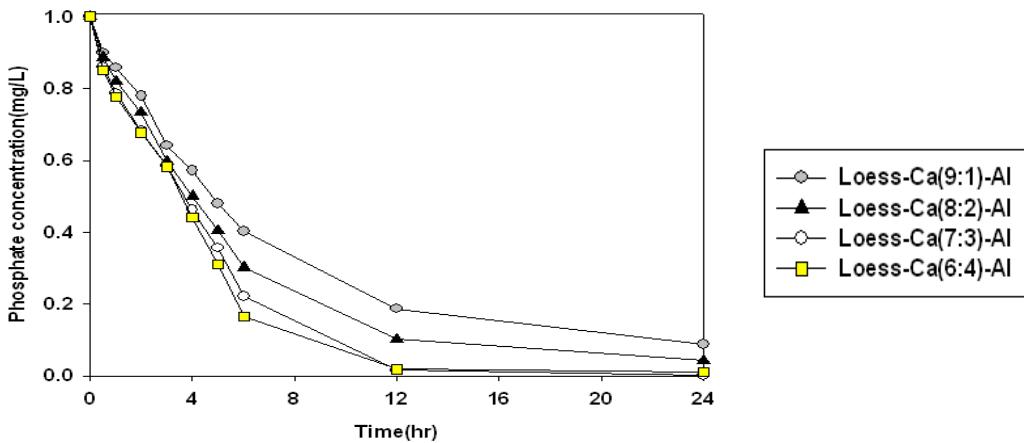
Loess-Ca(9:1)-Al의 흡착평형은 반응시간 1시간까지 15.5%에서 6시간에 62.1%까지 증가하였고, 12시간 이후에는 82.3%까지 증가하여 반응 24시간 후에는 92.5%를 나타내었다. Loess-Ca(8:2)-Al의 흡착평형은 반응시간 1시간까지 19.5%에서 6시간에 71.3%까지 증가하였고, 12시간 이후에는 89.0%까지 증가하여 반응 24시간 후에는 95.9%를 나타내었다. Loess-Ca(7:3)-Al의 흡착평형은 반응시간 1시간까지 23.8%에서 6시간에 79.8%까지 증가하였고, 12시간 이후에는 98.5%까지 증가하여 반응 24시간 후에는 100.0%를 나타내었다. Loess-Ca(6:4)-Al의 흡착평형은 반응시간 1시간까지 23.8%에서 6시간에 84.6%까지 증가하였고, 12시간 이후에는 98.7%까지 증가하여 반응 24시간 후에는 99.8%를 나타내었다.

이러한 결과로부터 Ca의 배합비율이 높은 복합체일수록 인 제거효율이 높음을 알 수 있다. 또한, 용해율이 가장 낮은 Loess-Ca(7:3)-Al 복합체의 분석결과를 통하여 12시간에서 약 98 %의 충분한 제거효율을 보이므로 적정접촉시간은 12시간으로 선정하였다.

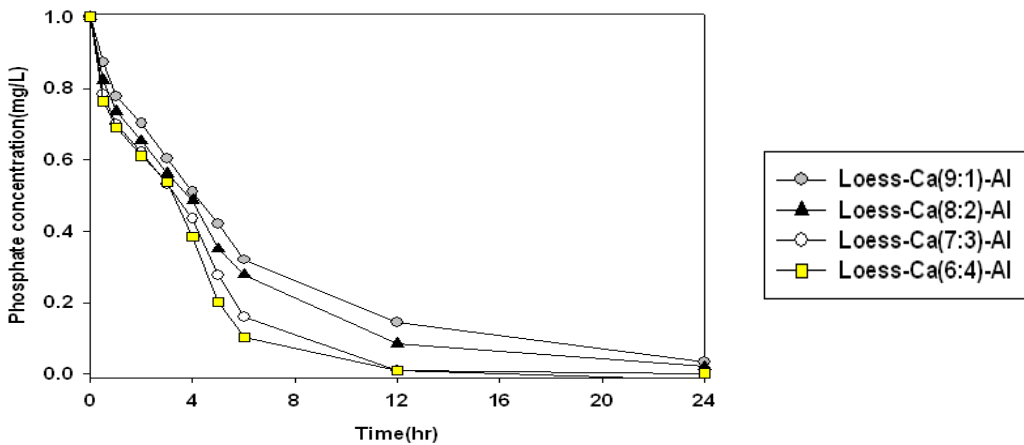




(a) 1 g



(b) 2 g



(c) 3 g

Fig. 16. Phosphate concentrations variations with time by 4 media.

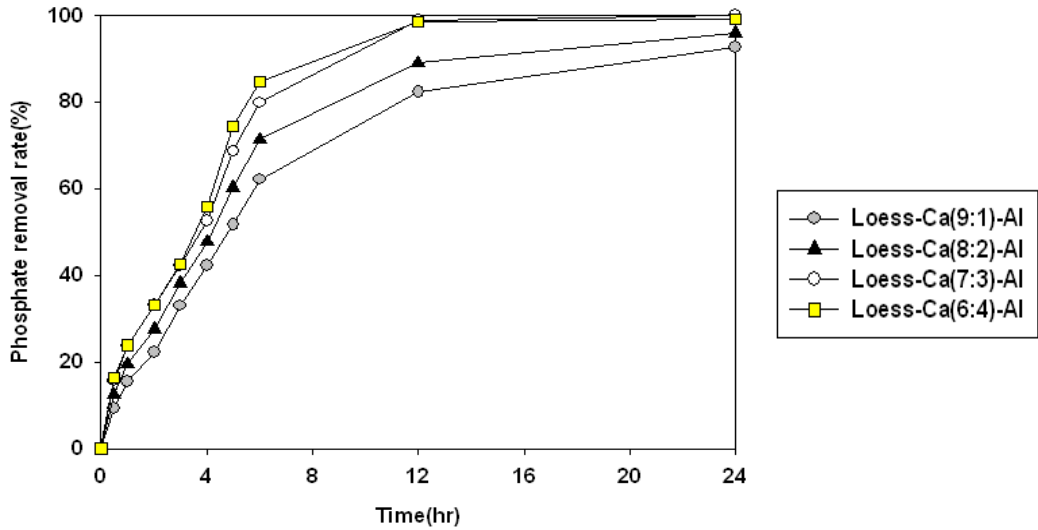


Fig. 17. Phosphate removal rate variations with time by 4 media.

시간에 따른 흡착 효과는 Parfitt 등<sup>50)</sup>, Barrow 등<sup>51)</sup>, Lee 등<sup>52)</sup>에 의해 보고되었던 바와 같이, 흡착 시작 후 1시간까지는 1단계로 흡착부위에 대한 즉각 반응단계, 1시간부터 12시간 사이는 2단계인 속도 제한적 단계, 그 이후는 3단계인 지연단계로 구분할 수 있는 것을 Fig. 16에서 확인할 수 있다.

Hameed 등<sup>53)</sup>은 흡착과정 중 새로운 결합부위가 지속적으로 생성된다고 보고하였으며, Fig. 17에서 확인할 수 있는 바와 같이 PO<sub>4</sub>-P 흡착량은 시간의 경과와 함께 지속적으로 증가하여 Ca과 Al를 첨가한 황토복합체는 평형상태로 수렴하는 것을 알 수 있다. 복합체의 종류에 따라 평형상태에 도달하는 시간적인 차이는 있지만, 시간의 경과에 따라 흡착과정 중 새로운 결합부위가 지속적으로 생성되어 계속적으로 PO<sub>4</sub>-P의 흡착이 이루어지는 것으로 판단된다.

#### 4. Ca-Al을 첨가한 황토복합체의 인 흡착 표면특성

FE-SEM을 이용하여 황토복합체와 인의 흡착 전후의 과정변화를 확인하고자 표면을 분석하였고, EDS를 이용하여  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  및  $\text{Al}^{3+}$ 이 흡착 유무 확인하고자 분석하였다. 황토복합체의 용해율에서 선정된 Loess-Ca(7:3)-Al을  $\text{PO}_4\text{-P}$  1 mg/L 농도에 24시간 인은 흡착시킨 후 여과한 복합체를 자연건조 시킨 다음 분석하였다.

Fig. 18은 Loess-Ca(7:3)-Al이 인 흡착하기 전·후의 SEM 사진이다. (b)를 (a)와 비교해보면 선모형 돌기의 모습은 사라지고 조밀한 입자를 구성하고 있고, 황토와 인의 흡착이 잘 이루어진 것을 알 수 있다.

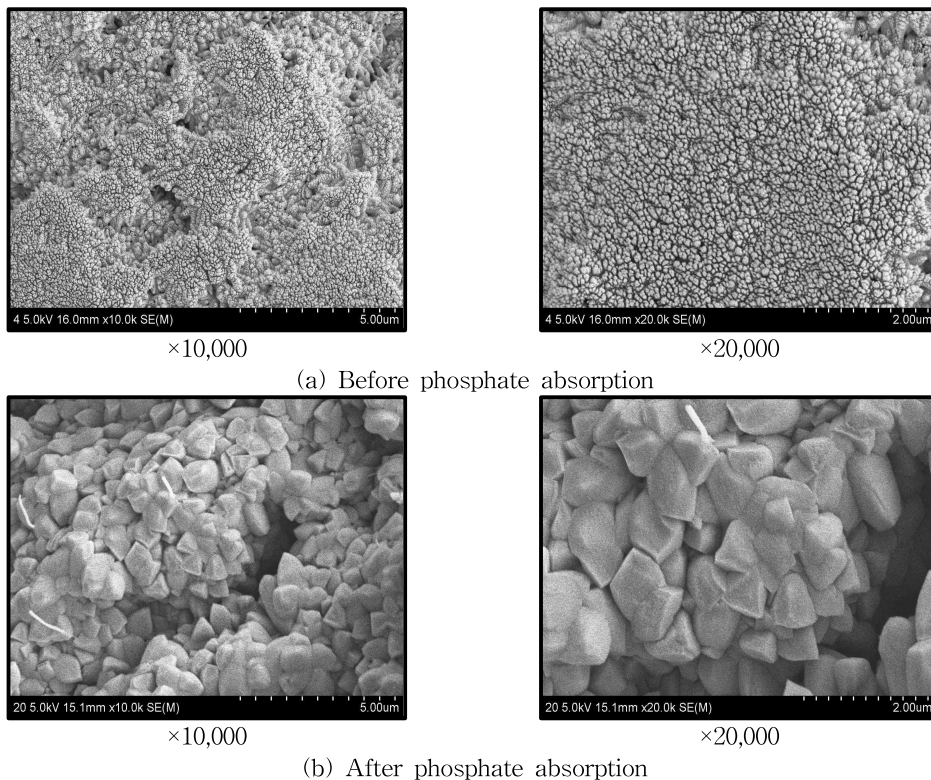


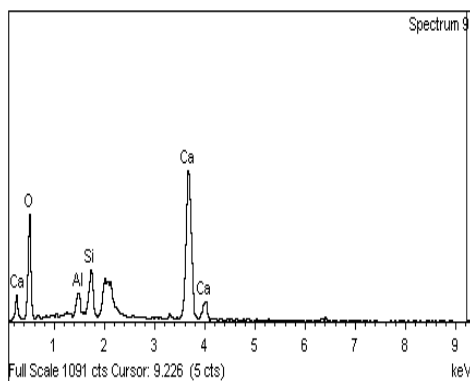
Fig. 18. SEM images of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus adsorption.

Table 19의 Fig. 19은 Loess-Ca(7:3)-Al의 인의 흡착유무를 확인하고자 EDS을 분석한 결과이다.

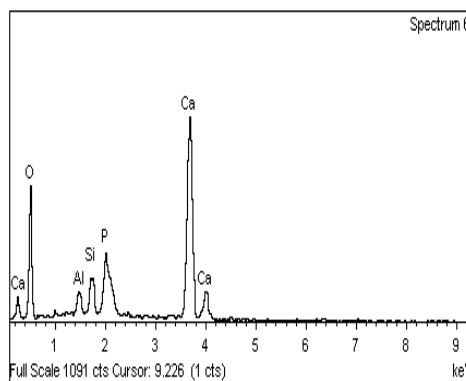
인 흡착 후 Ca의 중량비와 원소비는 증가하였고,  $Al_2(PO_4)_3$ 으로 침전되어서 나갔기 때문에 Al의 중량비와 원소비는 감소하였다. EDS에서 검출된 P는 황토복합체에 흡착되어 있음을 확인할 수 있다.

Table 19. EDS analysis of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus

Division	Before phosphate absorption		After phosphate absorption	
	Weight(%)	Atomic(%)	Weight(%)	Atomic(%)
Ca	33.85	17.70	34.53	18.34
Al	2.67	2.07	1.81	1.43
O	58.26	76.23	56.33	74.95
Si	5.22	3.90	3.42	2.59
P	-	-	3.90	2.68



(a) Before



(b) After

Fig. 19. EDS analysis of Loess-Ca(7:3)-Al before and after phosphorus.

### 제3절 황토복합체의 등온흡착실험

#### 1. Ca-Al을 첨가한 황토복합체의 등온흡착실험

PO<sub>4</sub>의 농도 1 mg/L용액 200 ml에 Ca과 Al 첨가한 황토복합체를 각각 1, 3, 5, 8 및 10 g 씩 투입하여 25 °C에서 120 rpm로 2시간 교반 후 Freundlich와 Langmuir 흡착등온선을 Fig. 20~23에 나타내었다.

##### 가. Loess-Ca(9:1)-Al

Freundlich 등온 흡착식을 적용하였을 때 황토복합체에서 Freundlich 상수  $1/n$ 와  $K_f$ 는 각각 -0.92와 0.21이었다. 또한 Langmuir 상수  $X_m$ 와  $X_{mb}$ 는 0.07와 -0.02이었다. Freundlich 상수  $1/n$  값이 0.2~0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험 결과 Freundlich 등온식에 적용되지 않는 것으로 사료된다.

Freundlich 등온 흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Freundlich 등온 흡착식의 경우 0.9899이며, Langmuir 등온 흡착식의 경우에는 0.9558이었다. Freundlich 등온 흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용시켰을 때 상관관계가 높았다. Freundlich 등온식은 적합하지 않은 것으로 판단되었고, Langmuir 등온식에 적합하다고 판단된다.

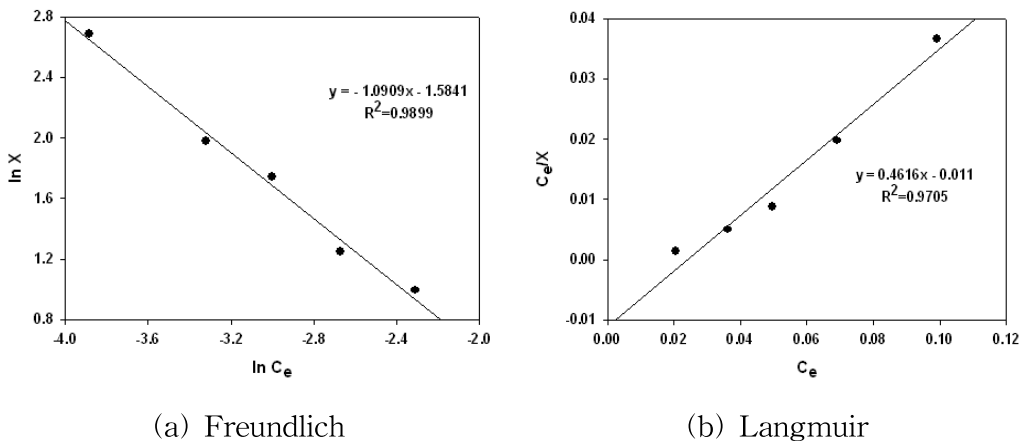
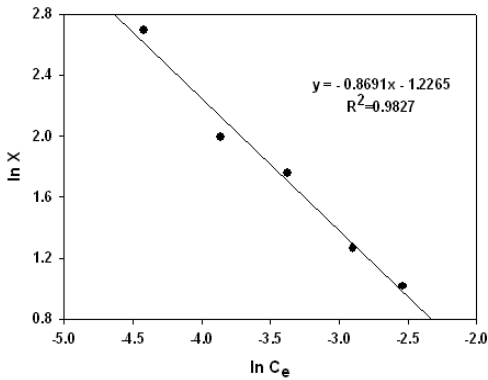


Fig. 20. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(9:1)-Al complex.

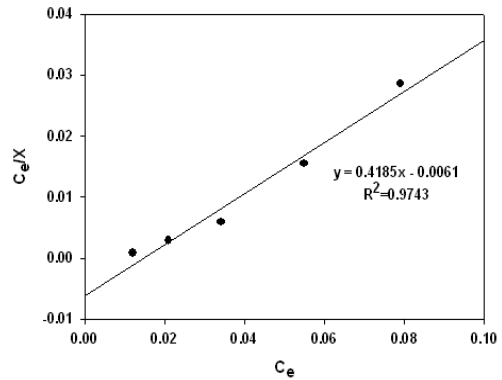
## 나. Loess-Ca(8:2)-Al

Freundlich 등은 흡착식을 적용하였을 때 황토복합체에서 Freundlich 상수  $1/n$ 와  $K_f$ 는 각각  $-1.15$ 와  $0.29$ 이었다. 또한 Langmuir 상수  $X_m$ 와  $X_{mb}$ 는  $0.08$ 와  $-0.03$ 이었다. Freundlich 상수  $1/n$  값이  $0.2 \sim 0.5$  사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험 결과 Freundlich 등온식에 적용되지 않는 것으로 사료된다.

Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Freundlich 등은 흡착식의 경우  $0.9827$ 이며, Langmuir 등은 흡착식의 경우에는  $0.9657$ 이었다. Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용시켰을 때 상관관계가 높았다. Freundlich 등은식은 적합하지 않은 것으로 판단되었고, Langmuir 등은식에 적합하다고 판단된다.



(a) Freundlich



(b) Langmuir

Fig. 21. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(8:2)-Al complex.

### 다. Loess-Ca(7:3)-Al

Freundlich 등은 흡착식을 적용하였을 때 황토복합체에서 Freundlich 상수  $1/n$ 와  $K_f$ 는 각각 -1.31와 0.76이었다. 또한 Langmuir 상수  $X_m$ 와  $X_{mb}$ 는 0.07와 -0.01이었다. Freundlich 상수  $1/n$  값이 0.2~0.5 사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험 결과 Freundlich 등온식에 적용되지 않는 것으로 사료된다.

Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Freundlich 등은 흡착식의 경우 0.9969이며, Langmuir 등은 흡착식의 경우에는 0.9987이었다. Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용시켰을 때 상관관계가 높았다. Freundlich 등은식은 적합하지 않은 것으로 판단되었고, Langmuir 등은식에 적합하다고 판단된다.

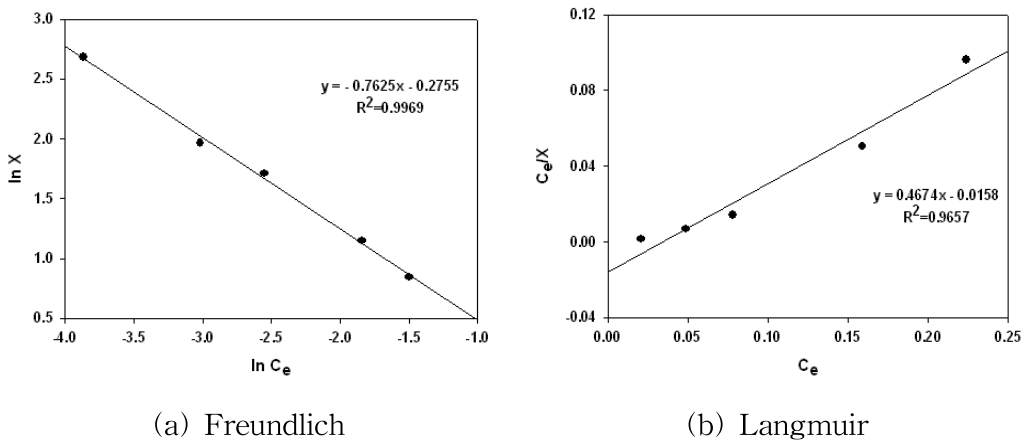


Fig. 22. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(7:3)-Al complex.

## 라. Loess-Ca(6:4)-Al

Freundlich 등은 흡착식을 적용하였을 때 황토복합체에서 Freundlich 상수  $1/n$ 와  $K_f$ 는 각각  $-0.66$ 와  $0.08$ 이었다. 또한 Langmuir 상수  $X_m$ 와  $X_{mb}$ 는  $0.06$ 와  $-0.01$ 이었다. Freundlich 상수  $1/n$  값이  $0.2 \sim 0.5$  사이에 들어오면 흡착이 용이한 것으로 알려져 있듯이 본 실험 결과 Freundlich 등온식에 적용되지 않는 것으로 사료된다.

Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용하였을 때의 상관관계를 보면 Freundlich 등은 흡착식의 경우  $0.9922$ 이며, Langmuir 등은 흡착식의 경우에는  $0.9634$ 이었다. Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용시켰을 때 상관관계가 높았다. Freundlich 등은식은 적합하지 않은 것으로 판단되었고, Langmuir 등은식에 적합하다고 판단된다.

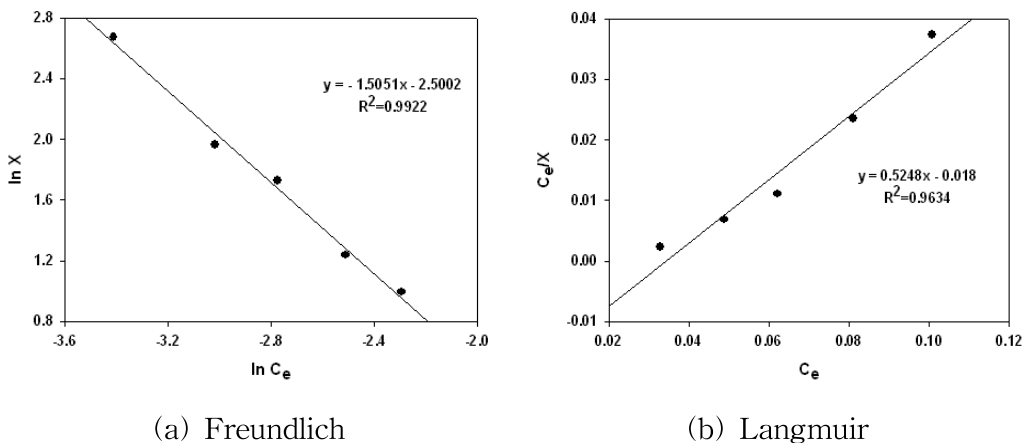


Fig. 23. Result of adsorption isotherm for Loess-Ca(6:4)-Al complex.



Table 20는 Ca과 Al이 첨가된 황토복합체의 등온흡착 결과를 보여준다.

Loess-Ca(9:1)-Al, Loess-Ca(8:2)-Al, Loess-Ca(7:3)-Al 및 Loess-Ca(6:4)-Al을 이용하여 각각의 흡착 능력을 알아보기 위하여 등온 흡착실험을 실시하였다.

실험 결과, 황토는 우수한 PO<sub>4</sub>-P 흡착제로 알려져 있으나<sup>54)</sup> 성형과 소성 과정에서 비표면적이 감소되어 낮은 PO<sub>4</sub>-P 흡착을 보여주고 있으며, Loess-Ca(7:3)-Al이 가장 우수한 PO<sub>4</sub>-P 흡착 능력을 가지는 것으로 나타났다.

4종류의 Ca과 Al이 첨가된 황토복합체의 흡착 특성은 확인하기 위하여 Freundlich 등온 흡착식과 Langmuir 등온 흡착식을 적용한 결과 Langmuir 등온 흡착식이 적합한 것으로 보인다. Langmuir 등온 흡착식은 흡착질이 균일한 표면에서 단층으로 흡착되고, 흡착된 분자간의 상호인력이 없다는 가정하에서 유도되기 때문에 화학적 흡착에 해당된다. 황토복합체는 황토 입자에 결합된 Ca과 Al의 양이 증가될수록 황토 입자에 결합된 Ca과 Al에 인이 단층으로 흡착되는 화학적 흡착이 이루어진 것으로 판단된다. Loess-Ca(7:3)-Al의 경우 PO<sub>4</sub>-P의 농도 증가에 따라 흡착제 단위 무게당(g) PO<sub>4</sub>-P의 흡착량이 지속적으로 증가되는 것을 확인할 수 있다.

Table 20. Result of the adsorption isotherm for 4 media

Loess complex		Freundlich adsorption isotherms			Langmuir adsorption isotherms		
		R <sup>2</sup>	1/n	K <sub>f</sub>	R <sup>2</sup>	X <sub>m</sub>	X <sub>m</sub> b
Loess-Ca-Al	9:1	0.9899	-0.92	0.21	0.9558	0.07	-0.02
	8:2	0.9827	-1.15	0.29	0.9657	0.08	-0.03
	7:3	0.9969	-1.31	0.76	0.9987	0.07	-0.01
	6:4	0.9922	-0.66	0.08	0.9634	0.06	-0.01

## 제4절 황토복합체에 의한 인 흡착 메카니즘 분석

Loess-Ca(7:3)-Al 황토복합체 내의 주요성분인  $\text{Ca}^{2+}$ , Al과  $\text{PO}_4^{3-}$ 의 반응 메카니즘을 규명을 위해 초기 pH를 3, 5, 7, 9 및 10로 조절한 증류수와  $\text{PO}_4\text{-P}$  1 mg/L 실험수에 각각 황토복합체를 1 g씩 넣고 48시간 반응 후 생성된 여액의  $\text{Ca}^{2+}$ , Al,  $\text{PO}_4^{3-}$  및  $\text{PO}_4\text{-P}$ 를 분석하였다.

### 1. Ca에 의한 인 흡착 메카니즘

Fig. 24은 48시간 Ca의 용출실험 결과, pH별 Ca의 용출농도는 pH 3에서 29.60 mg/L, pH 5에서 5.34 mg/L, pH 7에서 12.04 mg/L, pH 9에서 18.73 mg/L, pH 10에서 22.53 mg/L이 용출되었고, 동일한 조건에서  $\text{PO}_4\text{-P}$ 에 접촉한 pH별 Ca의 잔류농도는 pH 3에서 21.54 mg/L, pH 5에서 2.25 mg/L, pH 7에서 4.40 mg/L, pH 9에서 9.88 mg/L, pH 10에서 13.62 mg/L이었다.

황토복합체 1 g 중에 Ca의 함량은 0.3 g이므로 전체가 용해가 되었을 때 1,500 Ca mg/L로 증류수와 접촉 후 Ca의 용출율은 pH 3에서 1.97%로 가장 높았고, 각 pH에서 용출율은 pH 5에서 0.36%, pH 7에서 0.80%, pH 9에서 1.25%, pH 10에서 1.50%이며,  $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 접촉 후 Ca의 용출율도 pH 3에서 1.44%로 가장 높았고, pH 5에서 0.15%, pH 7에서 0.29%, pH 9에서 0.66%, pH 10에서 0.91%이 용출되었다.

인공실험수에 황토복합체를 접촉 후 Ca 농도는 증류수와 접촉 후 낮았으며, 최종 pH 및 인 제거효율과 비교하면 Ca의 용출율은 pH 5~8에서 낮아졌고, 이때 인 제거효율은 높게 나타났다. 이는 Ca이  $\text{PO}_4\text{-P}$ 와 반응하여 낮아진 것으로 판단되며, P는 Ca과 반응하여  $\text{CaHPO}_4$ ,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$  등으로 다양한 형태의 침전물을 형성하여 제거된다<sup>49)</sup>.

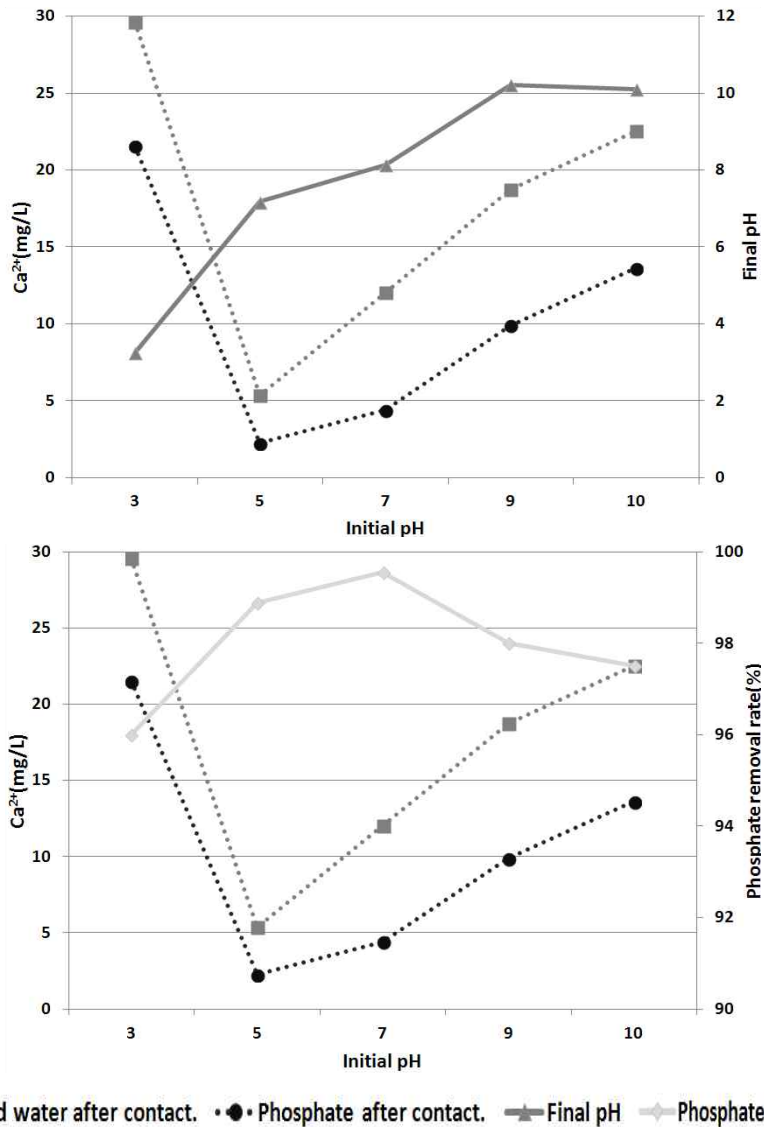


Fig. 24. Amount of main Ca component leached from Loess-Ca(7:3)-Al(48hr).

## 2. Al에 의한 인 흡착 메카니즘

Fig. 25는 48시간 Al의 용출실험 결과, pH별 Al의 용출농도는 pH 3에서 0.58 mg/L, pH 5에서 0.27 mg/L, pH 7에서 0.40 mg/L, pH 9에서 0.70 mg/L, pH 10에서 0.86 mg/L 이 용출되었고, PO<sub>4</sub>-P에 접촉 후 pH별 Al의 잔류농도는 pH 3에서 0.43 mg/L, pH 5에서 0.39 mg/L, pH 7에서 0.30 mg/L, pH 9에서 0.52 mg/L, pH 10에서 0.24 mg/L이었다.

황토복합체 1 g 중에 Al의 함량은 0.5 ml이므로 전량이 용출되면 25 Al mg/L이며, 증류수와 접촉 후 Al의 용출율은 pH 3에서 2.30%, pH 5에서 1.10%, pH 7에서 1.61%, pH 9에서 2.78%, pH 10에서 3.45%로 가장 높았으며, PO<sub>4</sub>-P와 접촉 후 Al의 용출율은 pH 3에서 1.71%, pH 5에서 1.56%, pH 7에서 1.22%, pH 9에서 2.06%로 가장 높았고, pH 10에서 0.98%가 용출되었다.

인공실험수에 황토복합체를 접촉 후 Al 농도는 증류수와 접촉 후보다 낮았으며, 최종 pH 및 인 제거효율과 비교하면 Al의 용출율은 pH 7~8에서 낮아졌고, 이때 인 제거효율은 99%로 높게 나타났다. 이는 Al이 PO<sub>4</sub>-P와 반응하여 낮아진 것으로 판단되며, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, OH<sup>-</sup> 및 Al<sup>3+</sup>간에 화학반응에 의해 Al(PO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>(OH)<sub>3-x</sub> 형태의 침전물을 형성하거나, 무정형의 Al(OH) 침전물에 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>가 흡착되어 인 제거가 일어난다<sup>23)</sup>.

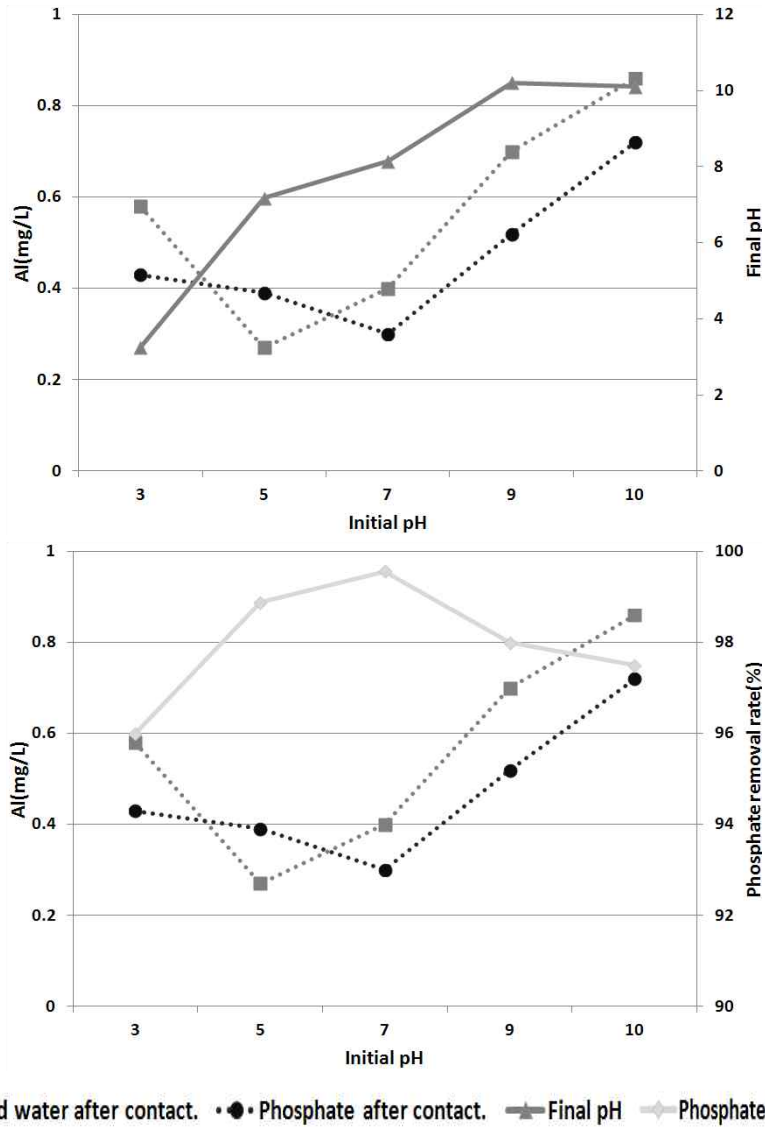


Fig. 25. Amount of main Al component leached from Loess-Ca(7:3)-Al(48hr).

이러한 결과로부터, Loess-Ca(7:3)-Al 복합체의 인 제거효율은 pH 5~8에서 높았으며, 이 pH 범위에서 Ca과 Al이 P와 침전물을 형성한 것으로 판단되며, Ca이 Al보다 인 제거의 기여도가 높은 것으로 판단된다.

## 제5장 결 론

PO<sub>4</sub>-P을 제거하기 위해 황토를 지지체로 하여 Ca 및 Al을 부착시킨 새로운 형태의 금속침착 황토복합체를 개발하여 인산염 제거효율을 조사한 결과는 다음과 같다.

1. Ca 첨가한 황토복합체(Loess-Ca)는 황토와 Ca의 비율을 9:1~6:4로 하여 제작하였고, Ca-Al 첨가한 황토복합체(Loess-Ca-Al)와 Al 첨가한 황토복합체(Loess-Al)에서 혼합에 필요한 수분은 10% Al 포화용액으로 대체하여 제작하였다.
2. 황토복합체를 소성온도와 조성비에 따라 제작하여 시간의 변화에 따른 용해율 변화를 본 결과, 400, 500 및 600°C에서 소성한 Loess-Ca-Al 복합체의 용해율이 가장 낮았다. 그 중 Loess-Ca(7:3)-Al 황토복합체의 용해율이 가장 낮았다.
3. 용해율에서 선정된 Loess-Ca-Al 황토복합체를 400, 500 및 600°C 소성조건과 조성비에 따른 인 제거 효율을 비교한 결과, 400°C에 소성시킨 조건과 Ca 배합비율이 높은 황토복합체가 인 제거효율이 높았다.
4. 400°C에 소성시킨 Loess-Ca-Al 황토복합체로 pH에 따른 인 제거 효율을 비교한 결과, pH 5~8에서 인 제거효율 가장 우수하였다.
5. 황토복합체 인 흡착평형 실험 결과, 용해율이 가장 낮은 Loess-Ca(7:3)-Al 복합체의 분석결과를 통하여 12시간에서 약 98 % 이상의 충분한 제거효율을 보이므로 적정 접촉시간은 12시간으로 선정하였다.
6. Loess-Ca-Al 황토복합체를 이용하여 Freundlich 등은 흡착식과 Langmuir 등은 흡착식을 적용한 결과, Langmuir 등은 흡착식에 적합하여 화학적 흡착으로 보인다.
7. 인공실험수에 Loess-Ca(7:3)-Al 황토복합체를 접촉 후 Ca과 Al 농도는 증류수와 접촉 후보다 낮았으며, 최종 pH 및 인 제거효율과 비교하면 Ca의 용출율은 pH 5~8, Al은 pH 7~8에서 낮아졌고, 이때 인 제거효율은 99%로 높게 나타났다.

## 참 고 문 헌

1. 담수의 부영양화. David Harper. 신광문화사.
2. 조상선, 생물화학적 인제거시 발생한 약품잉여슬러지의 혐기성 소화 특성에 관한 연구, 석사학위논문, 충남대학교, 2011.
3. 이태우, 생물학적 및 화학적 고도 인제거를 위한 제어인자 연구, 박사학위논문, 경북대학교, 2012.
4. 김세희, 호소수 및 오·폐수 처리를 위한 복합미생물제제의 적용가능성 평가, 석사학위논문, 서울시립대학교, 2012.
5. 박상호, 김인수, 연속회분식공정(SBR)을 이용한 선박 오·폐수 처리설계 인자도출, 한국향해항만학회 춘계학술대회논문집 29, 2005.
6. 이정관, 토양피복형 연속회분식 오폐수처리 공정개발, 석사학위논문, 전남대학교, 2002.
7. 서성녀, 김영택, 산소 용해수와 미생물 제제를 이용한 호소 및 폐쇄수역의 정화 기술, 한국물환경학회지 Vol.21, No.2, 2005.
8. 이강락, 석탄회를 이용한 인의 제거에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교, 2000.
9. 연속반응식 인 제거기술, waterjournal, 2010.
10. Vernon L. Snoeyink, David Jenkins, Water Chemistry, John Wiley & Sons, New York, p 135, 1980.
11. Kwangsoon Choi, Bomchul Kim, A Study on the kinetic parameters of Alkaline Phosphatase by Algae, Korean J. Limnol, Vol. 33(4), pp 380-386, 2000.
12. 유찬서, 굴폐각과 황토를 이용한 유기성 폐수의 응집처리, 순천대학교 환경공학과 졸업논문, 2009.
13. 박진희, 황토를 이용한 축산폐수의 처리에 관한 연구, 전북대학교 환경공학과 졸업논문, 1999.
14. 최동환, 저농도 인을 제거하기 위한 흡착제 개발 연구, 울산대학교 건설환경공학과 졸업논문, 2012.
15. Lijklema, L., Interaction of orthophosphate with iron(III) and aluminium hydroxides, Environmental Science and Technology, 14, pp 537-541, 1980.
16. Hus, P.H., Interaction between aluminium and phosphate in aqueous solution,

- Adv. Chem. Ser., 73, pp 115-127, 1968.
17. 양원철, 다공성 인공여재를 이용한 총인제거 효율 향상에 관한 연구, 서울시립대학교 도시과학대학원 환경공학과 졸업논문, 2011.
  18. Maki, A.W., D.B. Porcella, and R.H. Wendt., The impact of detergent phosphorus bans on receiving water quality, *Water Res.* 18(7) pp 893-903, 1983.
  19. J.I. Drever, *The Geochemistry of natural waters*, Prentice-Hall, NJ, pp 65-69, 1982.
  20. 윤동수, 하수로부터 화학적 인 제거를 위한 철염 응집제 적용 연구, 경남대학교 첨단공학과 졸업논문, 2013.
  21. Black, S.A. Experience with phosphorus removal at existing ontario municipal wastewater treatment plants, *Phosphorus Management Strategies for Lakes*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, pp 329, 1980.
  22. Kim, S.-H. Rapid mixing in chemical phosphate removal, *Fluid/Particle Separation Journal*, 5(3), pp 137-143, 1992.
  23. Kim, S.-H. Chemical phosphate removal from wastewaters, Unpublished Ph.D. dissertation, Civil and Construction engineering, Iowa State University, Iowa, 1993.
  24. Vernon L.Snoeyink, David Jenkins, *Water Chemistry*, John Wiley&Sons, New York, p 135, 1980.
  25. Holtan, H., L Kamp-Nielson, and A.O.Stuanes, phosphorus in sediment, water and soil: an overview, *Hydrobiologia* 170, pp 19-34, 1998.
  26. Smith, R.L., *Ecology and field biology*, 4th Ed. harper collins Publishers, New York, 1990.
  27. 한국농어촌공사, 조류를 이용한 인 처리기법 타당성 연구, 2009.
  28. Bruce E. Rittermann, Perry L. Mc Carty, *Environmental Biotechnology : Principles and Applications*, Int. ed., Mc Graw-Hill Co. Inc. New York, 2001.
  29. Okino, T, Studies on the blooming of *Microcystis aeruginosa*. *Jap.J.Bot.*, 20: pp 381-402, 1973.
  30. Chorus I and J.Bartram, *Toxic cyanobacteria in water-A guide to their public health consequences, monitoring and management*, Routledge, London, 1999.
  31. 환경부, 하수도법 및 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률, 2012.
  32. 환경부, 수질오염총량 관리 업무 편람, 2004.



33. 환경부, 인 처리 시설의 효율적인 운영 및 유지관리를 위한 고려사항, 2011.
34. G.Tchobanoglous, F.Burton and H.D.Stensel, Wastewater Engineering: treatment and Reuse, 4th ed., Metcalf & Eddy, Inc., New York, 2004.
35. 강성출, Al담지 활성알루미나에 의한 인산염의 흡착 제거, 울산대학교 건설환경 공학과 졸업논문, 2013.
36. Haynes, R.J., Lime and Phosphate in the Soil-plant System, Adv. in Agron, 37, pp 249-315, 1984.
37. 정문호, 고영립, 김기석, 김영규, 문경환, 박동욱, 박석환, 배현주, 양원호, 양형철, 유순주, 유승진, 이종태, 이진현, 한돈희, 최신환경화학, 동화기술, pp 32-33, 2007.
38. 유명진, 김용환, 박현건, 수질관리, 동화기술, pp 315-316, 2003.
39. 임광, 흡착공학과 과학, 두양사, 서울, 2008.
40. 오참뜻, 이성수, 권호진, 이원택, 박준범, Sorption Characteristics of Arsenic on Furnace Slag by Adsorption Isotherm and kinetic sorption Experiments, 한국지반공학회 논문집, Vol. 26(9), pp 37-45, 2010.
41. Youn-Jong Park, Jae-Kyu Yang, and Sang-Il Choi, Evaluation of Industrial Byproduct for the Adsorption of Arsenic(V), Journal of KoSSGE. Vol. 12(4), pp 75-82, 2007.
42. N.kawasaki, F.Ogata, K.takahashi, MKabayama, K.Kakehi, and S.tanada, Relationship between Anion Adsorption and Physicochemical Properties of Aluminum Oxide, Journal of Health Science, 54(3), pp 324-329, 2008.
43. Hill, M.R., Bastow, T.J., Celotto, S. and Hill, A., Integrated Study of the Calcination Cycle from Gibbsite to Corundum, Chem. Mater. Vol. 19, pp 2877-2883, 2007.
44. [www.devoces.com](http://www.devoces.com)
45. [www.gyungwon.com](http://www.gyungwon.com)
46. [www.samchullyac.co.kr](http://www.samchullyac.co.kr)
47. 수질오염공정시험방법, 동화기술편집부, 동화기술, 2013.
48. Jianda, Z., Zhemin, S., Wenpo, S., Ziyang, C., Zhijian, M., Yangming, L., and Wenhui, W., Adsorption Behavior of Phosphate on Lanthanum(III) Doped Mesoporous Silicates Material, Journal of Environmental Sciences, 22(4), pp

- 507-511, 2010.
49. 김원기, 강선홍, 황토를 이용한 수중의 인 제거에 관한 기초 연구, 한국물환경학회지, 제16권 제5호, pp 703-709, 2000.
  50. Parfitt, R.L, Phosphate adsorption on an oxisol, Soil Sci. Soc. Am. J. 41, pp 1064-1067, 1977.
  51. Barrow, N.J., Madrid, L. and Posner, A.M., A Partial Model for the Rate of Adsorption and Desorption of Phosphate by Geothite, J. of Soil Sci. 32, pp 399-407, 1981.
  52. In Bog Lee, Ki Woon Chang, and Jin Myeon Park, Estimation of Phosphorus Adsorption Capacity of Alum-amended and Composted Paper Mill Sludge, Korean J. of Environmental Agriculture, Vol. 26(2), pp 124-130, 2007.
  53. Hameed, B.H., Mahmoud, D.K., Ahmad, A.L., Sorption of Basic Dye from Aqueous Solution by Pomelo(citrus grandis) Peel in a Batch System, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. 326, pp 78-84, 2008.
  54. Hanwen Liang, Junxin Liu, Yuansong Wei, Xuesong Guo. Evaluation of phosphorus removal from wastewater by soil in rural area in China. J our of Envir.. Sciences, 22(1), pp 15-22, 2010.