산업폐기물을 이용한 수용액 중 인산염의 흡착 제거

Phosphate Removal of Aqueous Solutions using Industrial Wastes

강 구* · 김영기** · 박성직***†

Kang, Ku · Kim, Young-Kee, · Park, Seong-Jik

ABSTRACT

The present study was conducted to investigate phosphate removal from aqueous solution using industrial wastes, red mud (RM), acid treated red mud (ATRM) and converter furnace steel slag (CFSS). The chemical composition of adsorbents was analyzed using X-ray fluorescence (XRF). Batch experiments and elution experiments using water tank were performed to examine environmental factors that influences on phosphate removal. Kinetic sorption data of RM, ATRM, and CFSS were described well by the pseudo second-order kinetic sorption model, and equilibrium sorption data of all adsorbents obeyed Freundlich isotherm model. The adsorption capacities of adsorbents followed order: ATRM (7.06 mg/g) > RM (4.34 mg/g) > CFSS (1.88 mg/g). Increasing pH from 3 to 11, the amount of adsorbed phosphate on all RM, ATRM, and CFSS were decreased. The presence of sulfate and carbonate decreased the phosphate removal of RM and ATRM but did not influence on the performance of CFSS. The phosphate removal of RM, ATRM, and CFSS was greater in seawater than deionized water, resulting from the presence of cations in seawater. The water tank elution experiments showed that RM capping blocked the elution of phosphate effectively. It was concluded that the adsorbents can be successfully used for the removal of the phosphate from the aqueous solutions.

Keywords:

1. 서 론

급속한 산업발달과 인구 증가로 인한 폐수의 증가는 저수지 및 호소의 부영양화에 의한 수질 악화를 악화시키고 있다 (Cheon et al., 2004). 특히, 농촌에서는 부적절한 축산 폐수의 처리와 퇴비화 및 액비로의 활용으로 인하여 하천 및 호소의 부영양화가 가중된다 (Lim et al., 2010). 최근 몇 십년동안 호수나 강, 해안, 외해에서 영양염류 농도는 10~20배 증가하여 부영양화를 가중시키고 있으며, 부영양화로 인하여 1차 생산자의 증가, 조류의 종조성 변화, 유해조류의 번성, 용존산소의 감소, 저서생물의 감소 등의 문제를 유발하기 때문에 적절한 대책이 필요하다 (Billen et al., 1999). 해양 오염의 경우, 수질보다도 저층 토질의 상태가 훨씬 오염이 심하며, 항만과 같이 해수 교환이 원활하

지 못하고 지속적인 오염물질의 유입되는 곳에서 해양저층의 부패가 가중된다. 오염된 저층에서 pH의 감소, 용존산소 (DO)의 감소 및 영양염류와 H₂S 등의 급격한 증가로 적조나 청조 발생의 원인을 제공하고 있다 (Park and Chun, 2002).

인산염의 제거를 위해서는 화학적 침전법과 생물학적 처리, 흡착제를 이용한 방법이 시도되어왔다. 하지만 화학적 침전은 화학약품이 고가이며 발생슬러지의 처리가 어려운 단점이 있고, 생물학적 처리는 환경 친화적이지만 미생물이 주위 환경의 변화에 민감하게 반응하여 운영하는데 어려움이 있고, 오염물질 제거 속도가 느리다는 한계가 있다. 반면에, 흡착은 경제적이고, 적은 에너지가 요구되며, 환경 친화적이고, 유지관리가 쉽다 (Lee and Lee, 2007). 인산염을 제거하기 위한 흡착소재에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으며, 산업부산물을 이용한 인산염 제거는 경제적이고 부산물 처리 측면에서 흡착제로서 활용 가치가 높다. 제강슬래그는 비교적 산화철, 산화칼슘을 많이 함유하여 인산염의 흡착제거에 효과적이라고 판단되며, 제강슬래그의 입도에 따른 인산염의 제거특성에 관한 연구 (Lee and Lee, 2007)와 제강전기로 슬래그를 채운 컬럼에서 인산염 제거실험 (Kim et al., 2010)이 수행되었다. 제강슬래그 이외에도, 영가철 (Fe⁰), Blackshale을 이용한 인산염의 제거 연구도 수행되었다 (Min et al., 2008). 또한 보크사이트로부터 알루미늄을 생산하는 과정에서 발생되

* 한경대학교 해양과학기술연구센터

** 한경대학교 화학공학공학과

*** 한경대학교 지역자원시스템공학과

† Corresponding author Tel.: +82-31-670-5131

Fax: +82-31-670-5139

E-mail: parkseongjik@hknu.ac.kr

2012년 12월 21일 투고

2013년 1월 21일 심사완료

2013년 1월 24일 게재확정

는 산업부산물인 적니를 이용한 인산염 흡착특성 (Huang et al., 2008)과 산처리 및 열처리에 따른 인산염의 흡착제거 (Li et al., 2006; Kim et al., 2004)를 살펴본 연구가 진행되었으며 흡착 효율도 높게 나타나고 있다.

흡착을 통한 인산염 제거에 관한 연구는 많이 수행 되었지만, 해수에서의 인산염 이온의 흡착특성 연구와 타 이온의 방해 및 복합적인 흡착소재의 사용에 대한 연구가 미비한 실정이다. 따라서 본 연구의 목적은 산업폐기물 중에 알루미늄 생산과정에서 발생하는 적니 (Red Mud, RM), 산에 의해 활성화된 적니 (Acid Treatment Red Mud, ATRM), 제철소에서 발생하는 전로슬래그 (Converter Furnace Steel Slag, CFSS)의 PO_4^{3-} 흡착제거 특성 및 환경 영향 인자를 규명하는 것이다. 이를 위하여 평형 및 동역학적 흡착실험을 수행하였고, pH에 의한 흡착특성과 흡착제의 주입량에 따른 흡착특성을 살펴보았다. 또한 흡착제 사용 시 다른 이온에 의한 경쟁흡착 관계 및 타 흡착제와 혼합하여 사용할 경우의 흡착특성을 살펴보았고 해수에서의 PO_4^{3-} 흡착특성을 알아보았다. 마지막으로 퇴적물에서 용출되는 PO_4^{3-} 의 용출차단효율을 파악하기 위하여 실내수조 실험을 실시하였다.

II. 재료 및 방법

1. 흡착제

본 실험에서 PO_4^{3-} 의 흡착실험에 사용된 RM은 전남 영암에 있는 KC corporation에서 발생한 산업폐기물을 사용하였고 증류수로 3회 세척 후 105 °C에서 24시간동안 건조하였다. ATRM은 0.1 M HCl용액 10 L에 RM 1 kg을 (1 kg/10 L)을 넣은 후 24시간동안 교반하였다. 이후 증류수로 3회 세척하고 105 °C에서 24시간동안 건조하였다. CFSS는 (주)에코마이스터에서 공급 받은 전로슬래그를 이용하였고 별도의 세척 없이 육안으로 이물을 걸러서 사용하였다. 실험에 사용된 ATRM과 RM은 230번과 120번 체로 체질하여 입경분포 63-125 μm 크기로 체가름 후 사용하였고 CFSS는 16번과 10번 체로 체질하여 입경분포 1.18-2 mm 크기로 체가름 후 사용하였다. ATRM, RM, CFSS의 화학적 구성 물질을 파악하기 위하여 XRF (S8 Tiger 4K, Bruker, Germany)분석을 수행하였다.

2. 회분실험

PO_4^{3-} 흡착효율 비교를 위해 동역학적 흡착, 평형 흡착 및 용액의 화학적 특성에 따른 실험을 수행하였다. 동역학적 흡착실험은 1 g의 흡착제에 50 mg- PO_4^{3-} /L와 300 mg- PO_4^{3-} /L PO_4^{3-} 용액 (pH 7) 30 mL를 50 mL 튜브에 넣고 항온 교반기

(SJ-808SF, Sejong scientific CO., Korea)를 이용하여 25 °C, 100 rpm의 조건으로 10 min~24 h 교반 후 잔류농도를 분석하였다. 흡착제의 최대 흡착능 및 농도에 따른 흡착 특성을 살펴보기 위하여, 평형 흡착실험은 10, 20, 50, 100, 200, 300, 600 mg- PO_4^{3-} /L의 용액농도에서 동역학적 흡착실험과 동일한 조건으로 24 h 교반 후 분석하였다. pH에 의한 흡착 특성을 살펴보기 위해서 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액을 0.1 M HNO_3 와 0.1 M NaOH로 pH (Sevenmulti S40, Mettler Toledo, Switzerland)를 3, 5, 7, 9, 11로 조절하였고, 교반 시간, 흡착제 주입량 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 실험을 수행하였다. 흡착제 주입량에 의한 실험은 흡착제를 각 1~5 g 넣고 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액 30 mL를 주입하여 24시간 교반 후 분석하였다.

PO_4^{3-} 흡착에 있어 타이온과의 경쟁흡착에 따른 흡착제의 흡착경향을 알아보고자 300 mg- PO_4^{3-} /L의 용액에 NaNO_3 , Na_2SO_4 , NaHCO_3 를 각 1 mM을 주입하여 실험하였다. 또한 다른 흡착제와의 복합사용에 따른 흡착경향을 알아보고자 ATRM, RM, CFSS를 각 0.5 g씩 혼합하여 실험하였다. 교반 시간 및 용액의 부피는 평형 흡착과 동일한 조건으로 수행하였다.

해수에서 ATRM, RM, CFSS의 인산염 제거 특성을 살펴보기 위하여 경기도 화성시 전곡항에서 해수를 취수한 후 3 μm 정량 여과지 (Advantes, NO. 6, Japan)에 여과 후 실험에 사용하였다. 실험에 사용된 해수의 전기 전도도는 21.3 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 이고 pH는 7.4이다. 해수와 증류수에 각각 300 mg- PO_4^{3-} /L의 농도가 되도록 희석한 용액 (pH 7) 30 mL를 50 mL 튜브에 주입 후 흡착제를 각 1 g 넣고 다른 실험과 동일한 조건으로 24시간 교반 후 분석하였다.

교반 후 모든 시료는 1300 rpm으로 3분 동안 원심분리 (CF-10, Wisepin, Korea)한 후 0.45 μm 실린지필터 (Whatman 0.45 μm pp filter, USA)로 여과한 후 희석하였다. 여과된 시료는 아스크로빈산 환원법 (Ministry of Environment, 2010)으로 발색하여 UV-vis Spectrophotometer (Shimadzu UV-1201, Japan)로 잔류농도를 측정하였다.

3. 수조실험

RM의 해양 오염 정화를 위한 피복 소재로서의 적용성 검토를 위하여 수조 실험을 수행하였다. 실험에 사용된 수조는 Fig. 1과 같고 퇴적물의 채워진 하단부의 제원은 밑면 길이는 19 cm, 너비 14 cm, 높이는 10 cm이다. 인천 북항에서 채취한 퇴적물을 높이가 9 cm 되도록 채웠고, 그 위에 RM를 1 cm로 균일하게 피복하였다. PO_4^{3-} 의 용출 특성 비교를 위하여, 다른 수조에는 퇴적물만 10 cm를 채웠다. 두 개의 수조 모두 수위를 1 cm로

Fig. 1 Schematic diagram of (a) sediment elution water-tank experiment system and (b) cross-section of water-tank

유지하며, 4.4 L의 해수를 4 mL/min의 유속으로 순환시켰다. 해수를 반응조에서 일 1회씩 5 mL정량 분취하여 pH와 PO_4^{3-} 의 농도를 아스크로빈산 환원법 (Ministry of Environment, 2010)으로 측정하였다.

4. 데이터 분석

흡착제의 동역학적 흡착실험결과는 유사 1차 모델 (Pseudo first-order model)과 유사 2차 모델 (Pseudo second-order model)을 이용하여 분석하였다 (Park et al., 2010).

$$q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)] \quad (1)$$

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

여기서 q_t 는 시간 t 일 때 여재 단위질량당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양 (mg/g), q_e 는 평형상태에 도달하였을 때 흡착제의 단위질량당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양 (mg/g), k_1 은 유사 1차 반응 상수 (l/h), k_2 는 유사 2차 반응 속도 상수 (g/mg/h)이다.

등온 흡착 실험결과는 Freundlich model과 Langmuir model을 이용하여 분석하였다.

$$S = K_F C^{1/n} \quad (3)$$

$$S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C} \quad (4)$$

S 는 단위질량의 흡착제당 흡착된 PO_4^{3-} 의 양 (mg/g), C 는 평형 상태에서 액상의 PO_4^{3-} 의 농도 (mg/L), K_F 는 분배계수(L/g), n 은 Freundlich 상수, K_L 는 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수 (L/mg), Q_m 은 단위 질량의 흡착제 당 PO_4^{3-} 의 최대 흡착량 (mg/g)이다.

K_F , n , K_L , Q_m 은 실험 결과에 Freundlich model과 Langmuir model을 적용하여 값을 구한 후, Table 3에 나타내었다.

III. 결과 및 고찰

1. 흡착제의 화학적 조성 및 PO_4^{3-} 흡착특성

ATRM, RM, CFSS의 화학적 조성을 파악하기 위하여 XRF 분석을 수행하였고 Table 1에 결과를 나타내었다. RM과 ATRM은 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 가 주요 물질 구성 성분으로 97 % 이상을 차지하고 있으며, CFSS는 Fe_2O_3 와 CaO , SiO_2 가 주요 구성 성분으로 약 85 % 이상 함유하고 있다. RM과 ATRM 그리고 CFSS는 공통적으로 Fe_2O_3 가 가장 많은 양을 차지하고 있다.

ATRM, RM, CFSS의 시간에 따른 PO_4^{3-} 제거량을 나타낸 결과 (Fig. 2) 50 mg- PO_4^{3-} /L에서는 ATRM의 경우 1시간 이전에 평형에 도달하였고, RM과 CFSS의 경우는 6시간 경과

Table 1 Chemical constituents of RM, ATRM, and CFSS

	Element Wt.(%)									
	Al_2O_3	Fe_2O_3	SiO_2	TiO_2	CaO	MgO	MnO	P_2O_5	Cl	LOI*
RM	19.04	54.46	13.60	11.01	-	-	-	-	-	1.89
ATRM	21.21	58.49	5.48	11.30	-	-	-	-	1.73	1.79
CFSS	-	40.55	16.29	-	30.02	5.61	3.72	2.11	-	1.7

*: Loss on Ignition

Fig. 2 Kinetic adsorption data and model fits for PO_4^{3-} removal by ATRM, RM, and CFSS. (a): $50 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{L}$, (b): $300 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{L}$

Table 2 Model parameters for pseudo first-order and pseudo second-order model obtained from kinetic sorption experiments (ATRM, RM, and CFSS)

Adsorbent	Initial Concentration ($\text{mgPO}_4^{3-}/\text{L}$)	Pseudo first-order model			Pseudo second-order model		
		q_e (mg/g)	k_1 (1/h)	R^2	q_e (mg/g)	k_2 (g/mg/h)	R^2
ATRM	50	1.50	228.232	1.000	1.4368E-17	1.195E+16	1.000
	300	5.60	7.028	0.956	5.824	2.467	0.980
RM	50	1.14	3.038	0.830	1.241	3.126	0.915
	300	2.45	3.755	0.855	2.627	2.078	0.925
CFSS	50	0.89	0.782	0.899	0.982	1.070	0.964
	300	1.26	1.385	0.880	1.422	1.124	0.946

후에도 PO_4^{3-} 의 흡착이 지속되었다. $300 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{L}$ 에서는 ATRM, RM, CFSS 모두 6시간 경과 후에도 흡착이 지속되었다.

유사 1차 모델과 2차 모델을 이용하여 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. $50 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{L}$ 및 $300 \text{ mg-PO}_4^{3-}/\text{L}$ 에서의 유사 1차 모델과 유사 2차 모델의 경우 $\text{ATRM} > \text{RM} > \text{CFSS}$ 순으로 평형흡착량은 많고 반응속도가 빠르게 나타났다.

ATRM의 유사 1차 모델과 ATRM, RM, CFSS의 유사 2차 모델의 결정계수 (R^2)는 0.9 이상으로 잘 부합하는 것으로 나타났지만 RM과 CFSS의 유사 1차 모델의 결정계수는 0.830~0.899로 비교적 낮은 상관성을 나타냈다. 유사 2차 모델은 불균일 (heterogeneous) 시스템을 설명하는 모델이므로, 본 실험에서 RM과 CFSS의 시간에 따른 PO_4^{3-} 의 흡착은 불균일적으로 이루어짐을 알 수 있다 (Han et al., 2009).

PO_4^{3-} 의 평형흡착실험은 Fig. 3과 같이 Freundlich 모델과 Langmuir 모델을 적용하였다. Table 3에서와 같이 Freundlich 모델에서 분배계수 (K)는 ATRM (5.068 L/g), CFSS (0.588

Table 3 Model parameter for Freundlich and Langmuir model obtained from equilibrium sorption experiments (ATRM, RM, and CFSS)

Adsorbent	Freundlich model			Langmuir model		
	K (L/g)	$1/n$	R^2	Q_m (mg/g)	K (L/mg)	R^2
ATRM	5.068	0.064	0.775	7.06	1.192	0.765
RM	0.437	0.367	0.979	4.34	63.273	0.927
CFSS	0.588	0.195	0.848	1.88	20.430	0.605

L/g), RM (0.437 L/g)이며, 흡착경향을 나타내는 $1/n$ 값의 검토 결과 $\text{ATRM} (0.064) > \text{CFSS} (0.195) > \text{RM} (0.367)$ 의 순으로 흡착경향이 강하게 나타났다 (Edzwald, 2011).

Langmuir 모델의 적용에서는 최대흡착량 (Q_m)이 $\text{ATRM} (7.06 \text{ mg/g}) > \text{RM} (4.34 \text{ mg/g}) > \text{CFSS} (1.88 \text{ mg/g})$ 순으로 높고 흡착상수값 (K)은 $\text{RM} (63.273 \text{ L/mg}) > \text{CFSS} (20.430 \text{ L/mg}) > \text{ATRM} (1.192 \text{ L/mg})$ 순으로 나타났다. 본 연구의 실험 결과인 분배계수 (K)값을 기존 연구결과와 비교해 보면 ATRM (5.068

는 Min et al (2008)의 결과인 Sediment (1.141), ZVI (4.873) 과 Sakadevan and Bavor (1998)의 결과인 Zeolite (0.91), Blast Furnace slag (2.44), Steel Furnace slag (2.23)보다 높은 것을 알 수 있었다. Freundlich model과 Langmuir model의 결정계수 (R^2)를 살펴본 결과 ATRM, RM, CFSS 모두 PO_4^{3-} 의 흡착은 단층흡착을 가정한 Langmuir 모델보다는 다층흡착을 가정한 Freundlich 모델에 더 잘 부합되므로 (Edzwald, 2011), 흡착제 ATRM, RM, CFSS의 인산염 흡착은 다층으로 이루어짐을 알 수 있다.

pH 변화에 따른 PO_4^{3-} 흡착특성 실험결과 pH 3에서 ATRM의 경우 7.45 mg/g을 나타내었고, RM은 3.71 mg/g, CFSS는 2.51 mg/g의 흡착량을 나타내었다. pH 11에서는 ATRM의 경

Fig. 3 Equilibrium adsorption data and model fits for PO_4^{3-} removal by ATRM, RM, and CFSS

Fig. 4 Effect of solution pH on adsorption capacity for adsorbent

우 5.79 mg/g, RM은 2.62 mg/g, CFSS는 1.14 mg/g으로, pH가 상승할수록 흡착제의 흡착량이 감소하는 경향이 나타났다. 이는 pH가 증가할수록 수중의 OH^- 가 증가하고 PO_4^{3-} 과 흡착제 표면의 흡착에 경쟁적으로 작용하기 때문이며 (Xu et al., 2000), RM의 상당량을 차지하고 있는 Al_2O_3 (Table 1)에 인산염 흡착이 pH 증가함에 따라서 감소한다고 다른 연구자 (Johnson et al., 2002; Kim and Kirkpatrick, 2004; Tanada et al., 2003)에 의해서도 보고되었다.

또한, ATRM이 RM에 비하여 PO_4^{3-} 의 흡착능이 좋은 것은 산처리에 의해서 RM 표면에 존재하는 OH^- 가 감소하였기 때문으로 판단되며, CFSS의 경우는 표면에 다량 존재하는 Ca^{2+} 이온이 용출되면서 PO_4^{3-} 과 반응하여 화합물을 형성하여 표면에 흡착되는 것으로 판단된다 (Lee and Lee, 2007; Min et al., 2008). Xue et al. (2009)의 연구 결과에서도 CFSS에서 pH가 증가함에 따라 인산염 흡착이 감소한다는 연구 결과를 보였으며, 이는 pH가 증가함에 따라서 CFSS 표면에 전하가 보다 음전하를 띄게 되어 음전하를 띤 인산염과의 정전기적 반발력이 증가하기 때문이라고 보고하였다.

흡착제의 주입량에 의한 PO_4^{3-} 의 흡착특성을 비교하기 위하여 주입량을 1 g에서 5 g으로 증가시켰고, 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. ATRM의 주입량이 1 g에서 5 g으로 증가함에 따라 PO_4^{3-} 의 총 제거율은 69.84 %에서 100 %로 증가하였고 흡착제의 단위 질량당 흡착량은 6.29 mg/g에서 1.80 mg/g으로 감소하였다. RM의 경우 주입량 증가에 따라서 33.88 %에서 65.09 %의 제거율 증가와 3.05 mg/g에서 1.17 mg/g의 흡착량 감소를 나타내었으며, 마지막으로 CFSS의 경우 16.85 %에서 53.44 %의 제거율 증가와 1.52 mg/g에서 0.96 mg/g의 흡착량 감소의 경향을 나타내었다. 흡착제의 주입량이 증가함에 따라서 PO_4^{3-} 의 제거율은 증가하지만, 흡착제의 단위 질량당 흡착량은 감소함을 알 수 있다.

Fig. 5 Effect of adsorbent dose on adsorption capacity and removal percentage

2. 타이온 경쟁 및 타흡착제 혼합에 의한 PO_4^{3-} 흡착 특성

다른 경쟁이온이 존재 할 때의 흡착제의 PO_4^{3-} 흡착특성을 Fig. 6에 나타내었다. 다른 음이온이 존재하지 않을 경우 ATRM의 PO_4^{3-} 흡착량은 6.29 mg/g이었으며 경쟁이온으로 1 mM NaNO_3 의 주입시 흡착량은 5.79 mg/g, 1 mM NaSO_4 의 주입시에는 5.62 mg/g, 1 mM NaHCO_3 의 주입시에는 5.06 mg/g의 흡착량을 나타내어 다른 음이온의 존재가 PO_4^{3-} 의 흡착량을 감소시키는 것으로 나타났다. RM의 경우 PO_4^{3-} 만 존재할 경우 3.05 mg/g에서 1 mM NaNO_3 3.09 mg/g, 1 mM NaSO_4 1.98 mg/g, 1 mM NaHCO_3 2.14 mg/g의 흡착량을 보였다. CFSS는 다른 음이온이 존재하지 않을 경우 1.52 mg/g의 PO_4^{3-} 의 흡착량을 보였으며 각 1 mM의 NaNO_3 , NaSO_4 , NaHCO_3 을 주입하였을 때 1.69 mg/g, 1.50 mg/g, 1.55 mg/g의 PO_4^{3-} 의 흡착량을 나타냈다. 질산염 (NO_3^-)은 금속 산화물에 흡착이 되지 않으므로 (Rau et al., 2003; Tanada et al., 2003; Park and Kim, 2011), ATRM과 RM의 PO_4^{3-} 의 흡착에 영향이 미비한 것으로 판단된다. 반면에 황산염 (SO_4^{2-})과 탄산염 (CO_3^{2-})은 금속 산화물과 outer-sphere 화합물을 형성하므로 (Wijnja and Schulthess, 2000; Hiemstra et al., 2004; Park and Kim, 2010; Park and Kim, 2011), PO_4^{3-} 의 흡착에 경쟁적으로 작용한다. ATRM과 RM은 PO_4^{3-} 흡착에 있어 다른 음이온들의 영향으로 흡착량이 감소하는 경향을 나타내었고, CFSS의 경우 다른 음이온들이 존재하지 않을 때와 거의 차이가 없는 것으로 나타났다. 기존 연구에 의하면 PO_4^{3-} 는 흡착제 표면의 Al과 강한 결합을 형성하고 있어 다른 음이온의 경쟁에 의하여 PO_4^{3-}

Fig. 6 Effect of competing anion on adsorption capacity of ATRM, RM, and CFSS

Fig. 7 Effect of the adsorbent mixtures on PO_4^{3-} removal

의 흡착량이 감소하는 것으로 사료되며 (Tang et al., 2009), CFSS는 수용액에 용해된 Ca^{2+} 에 의하여 PO_4^{3-} 와 결합 침전에 의한 제거형태로 다른 음이온의 영향을 상대적으로 적게 받는 것으로 판단된다 (Lee and Lee, 2007; Min et al., 2008).

ATRM과 RM, CFSS를 복합적으로 흡착제로 사용하였을 경우 흡착효율을 Fig. 7과 같이 나타내었다. 각각의 흡착제 0.5 g을 혼합하여 300 mg- PO_4^{3-} /L의 농도로 24시간 실험한 결과 ATRM 6.29 mg/g, RM 3.05 mg/g, CFSS 1.52 mg/g의 흡착량을 보였고 ATRM과 RM 사용시 2.56 mg/g, ATRM과 CFSS 사용시 3.41 mg/g의 흡착량을 나타내었고 RM과 CFSS의 복합 사용시 2.09 mg/g의 흡착량을 나타내어 흡착제의 복합적인 사용은 PO_4^{3-} 흡착에 부정적인 영향을 미치는 것으로 나타났다. 흡착제의 독립적인 사용은 각 소재별 흡착기작에 의한 인산염 제거가 이뤄지지만 ATRM과 RM 및 CFSS의 복합사용시 pH는 ATRM + RM의 경우 10.41이고 ATRM + CFSS는 7.64로 ATRM (pH 5.47)만 사용했을 경우보다 pH가 상승하였다. 이는 OH^- 의 증가로 PO_4^{3-} 의 제거에 매우 부정적인 영향을 미치는 것으로 사료된다. 하지만 CFSS의 경우 ATRM 및 RM과 복합 사용할 경우 ATRM과 RM의 표면에 Al과의 결합 및 SS에서 용출되는 Ca^{2+} 의 영향에 의하여 제거율이 상승하는 것으로 판단된다.

3. 해수에서의 PO_4^{3-} 흡착특성

증류수와 해수를 이용하여 ATRM, RM, CFSS의 PO_4^{3-} 흡착량을 비교하였고, 실험결과를 Fig. 8에 나타내었다. ATRM의 증류수와 해수에서의 흡착량은 각 6.29 mg/g과 6.78 mg/g이고 RM의 경우 증류수와 해수에서 3.05 mg/g과 9.00 mg/g으로 나타났다. CFSS는 증류수에서 1.52 mg/g, 해수에서 6.18 mg/g

Fig. 8 Effect of seawater on PO_4^{3-} removal by ATRM, RM, and CFSS

의 흡착량을 나타냈다. 전체적으로 증류수에서의 PO_4^{3-} 의 흡착량보다 해수에서의 흡착량이 높게 나왔으며 이는 해수 내 존재하는 다량의 Ca^{2+} 가 음이온인 PO_4^{3-} 와 결합하여 화합물을 형성 (Lee and Lee, 2007)하며, Ca^{2+} 이외에도 Mg^{2+} 와 같은 2가의 양이온과 PO_4^{3-} 이 화합물을 형성하기 때문으로 사료된다. 또한 해수에 용존된 PO_4^{3-} 는 해수 내 다양한 원소들에 의한 이온교환, 산화환원, 용해 등의 리간드영향과 해수에 존재하는 다양한 원소들이 흡착제의 구성물질과 반응 및 변환되어 PO_4^{3-} 제거에 영향을 미치는 것으로 판단된다 (Kim and You, 2000).

4. RM을 이용한 퇴적물내 PO_4^{3-} 의 용출차단

해수에서 가장 큰 PO_4^{3-} 흡착을 보인 RM의 PO_4^{3-} 의 용출 차단제로서의 적용성을 검토하기 위해 수조실험을 수행하였다.

Fig. 9 Comparison of PO_4^{3-} concentration and pH of water tank effluent in the presence and absence of red mud as a capping material test

PO_4^{3-} 로 오염된 퇴적물에 RM을 1 cm 두께로 피복하여 12일간 수질의 변동을 관찰하였다. 그 결과 Fig. 9와 같이 RM으로 피복된 수조에서는 PO_4^{3-} 가 검출되지 않은 반면 RM을 피복하지 않는 Blank 수조는 1일차 0.09 mg- PO_4^{3-} /L의 농도에서 12일차 0.69 mg- PO_4^{3-} /L로 지속적으로 증가하였고, pH의 경우 Fig. 9와 같이 Blank의 경우 pH 7.5~7.7를 유지하였고, RM은 pH 8.25를 실험기간동안 유지하였다. 따라서, 해양 저층에서 PO_4^{3-} 의 용출을 차단하는데 RM이 효과적인 것으로 판단된다.

IV. 결 론

본 연구에서는 산업부산물인 RM과 RM를 산처리한 ATRM, CFSS를 이용하여 PO_4^{3-} 의 흡착특성을 살펴보았다. 시간에 따른 PO_4^{3-} 의 동역학적 실험 결과, 유사 1차 모델과 유사 2차 모델 결과 $\text{ATRM} > \text{RM} > \text{CFSS}$ 순으로 흡착 속도가 빠르게 나타났다. 흡착제의 PO_4^{3-} 평형흡착 결과 ATRM, RM, CFSS 모두 다중흡착을 가정한 Freundlich model에 잘 부합하였으며, PO_4^{3-} 의 흡착은 pH가 높을수록 흡착량이 감소하는 경향이 나타났고, 흡착제의 주입량이 증가 할수록 제거율은 증가하였지만 단위질량당 흡착량이 감소하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 다른 음이온과의 경쟁 흡착 결과 ATRM과 RM의 경우 다른 음이온의 존재가 PO_4^{3-} 의 흡착량을 감소시켰지만 CFSS의 경우 다른 음이온의 존재가 PO_4^{3-} 의 흡착량 변화와는 관련이 없는 것으로 나타났다. 해수에서의 PO_4^{3-} 흡착량은 증류수에서의 흡착량보다 높게 나타났으며 이는 해수에 존재하는 다양한 양이온과의 상호작용에 의한 흡착이 증진되는 것으로 판단된다. RM을 이용하여 오염된 퇴적물에서의 수조실험결과 RM을 피복하였을 때 퇴적물에 존재하는 PO_4^{3-} 의 용출이 차단되는 결과를 나타냈다. 이에 ATRM, RM, CFSS는 담수 환경과 해양환경에서의 PO_4^{3-} 제거에 효과적인 흡착 및 용출 차단소재로 효과적이라고 판단되며, 현장에 적용하기 위해서는 다양한 해양 조건을 모사한 추가적인 실험이 필요하다.

이 논문은 2012년 국토해양부의 재원으로 한국해양과학기술진흥원의 지원을 받아 수행된 연구임 (지속가능 해양오염 퇴적물 정화기술 개발).

REFERENCES

1. Billen, G., J. Garnier, C. Deligne, and C. Billen, 1999. Estimates of early-industrial inputs of nutrients to river systems: implication for coastal eutrophication.

- Sci. Total Environ.* 243-244: 43-52.
2. Cheon, G.-S., S.-K. Kwun, and S.-B. Kim, 2004. Sewage treatment characteristics and efficiencies of absorbent biofilter systems. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 46(5): 131-139 (in Korean).
3. Edzwald, J., 2011. Adsorption of organic compounds by activated carbon. In *Water Quality & Treatment: A Handbook on Drinking Water*, 6th Ed. American Water Works Association.
4. Han, Y. U., S. J. Park, C. G. Lee, J. A. Park, N. C. Choi, and S. B. Kim, 2009. Phosphate removal from aqueous solution by aluminum(hydr)oxide-coated sand. *Environ. Eng. Res.* 14(3): 164-169.
5. Hiemstra, T., R. Rahnemaie, and W. H. van Riemsdijk, 2004. Surface complexation of carbonate on goethite: IR spectroscopy, structure and charge distribution. *J. Colloid Interface Sci.* 278(2): 282-290.
6. Huang, W., S. Wang, Z. Zhua, L. Li, X. Yao, V. Rudolph, and F. Haghseresht, 2008. Phosphate removal from wastewater using red mud. *J. Hazard. Mater.* 158: 35-42.
7. Johnson, B. B., A. V. Ivanov, O. N. Antzutkin, and W. Forsling, 2002. ³¹P nuclear magnetic resonance study of the adsorption of phosphate and phenyl phosphates on γ -Al₂O₃. *Langmuir* 18: 1104-1111.
8. Kim, J. G. and S. J. You, 2000. Evaluation to purification capacity of pollutants by column test with the tidal flat sediment. *Journal of the Korean Environmental Sciences Society* 9(3): 223-228 (in Korean).
9. Kim, J. W., J. B. Seo, M. G. Kang, I. D. Kim, and K. J. Oh, 2010. A study on phosphate removal characteristic of EAF slag for submarine cover material. *Clean Technology* 16(4): 258-264 (in Korean).
10. Kim, L. T., W. K. Bae, and W. J. Kim, 2004. Phosphate removal from aqueous solution according to activation methods of red mud. *Journal of Korean Society on Water Quality* 20(5): 466-472.
11. Kim, Y. and R. J. Kirkpatrick, 2004. An investigation of phosphate adsorbed on aluminum oxyhydroxide and oxide phases by nuclear magnetic resonance. *European J. Soil Sci.* 55: 243-251.
12. Lee, S. H. and I. G. Lee, 2007. Phosphate removal in the wastewater by the different size of granular converter slag. *Journal of the Korea Academia-Industrial Cooperation Society* 8(1): 136-142 (in Korean).
13. Li, Y., Y. Liu, Z. Luan, Z. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, and Z. Jia, 2006. Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash. *Journal of Hazardous Materials* B137: 374-383.
14. Lim, B.-R., W. Jutidamrongphan, and K. Y. Park, 2010. Comparison of models to describe growth of green algae *Chlorella vulgaris* for nutrient removal from piggery wastewater. *Journal of the Korean Society of Agricultural Engineers* 52(6): 19-26 (in Korean).
15. Min, J. E., I. S. Park, S. O. Ko, W. S. Shin, and J. W. Park, 2008. Sorption of dissolved inorganic phosphorus to zero valent iron and black shale as reactive materials. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 30(9): 907-912 (in Korean).
16. Ministry of Environment, 2010. Manual for Water Quality Testing, Gwacheon (in Korean).
17. Park, K. S. and H. D. Chun, 2002. Application of steel slag for suppressing contaminant liberation from the sea sediment. *Journal of RIST* 16(2): 132-139 (in Korean).
18. Park, S. J., J. H. Kim, C. G. Lee, J. A. Park, N. C. Choi, and S. B. Kim, 2010. Removal of fluoride using thermally treated activated alumina. *Journal of Korean Society of Environmental Engineers* 32(10): 986-993 (in Korean).
19. Park, S. J. and S. B. Kim, 2010. Influence of (bi) carbonate on bacterial interaction with quartz and metal oxide-coated surface. *Colloid Surf. B: Biointerf.* 76: 57-62.
20. Park, S. J. and S. B. Kim, 2011. Bacterial adhesion to metal oxide-coated surfaces in the presence of silicic acid. *Water Environ. Res.* 83(5): 470-476.
21. Rau, I., A. Gonzalo, and M. Valiente, 2003. Arsenic (V) adsorption by immobilized iron mediation: Modeling of the adsorption process and influence of interfering anions. *React. Funct. Polym.* 54: 85-94.
22. Sakadevan, T. and H. J. Bavor, 1998. Phosphate adsorption characteristics of soils, slags, and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems. *Water Res.* 32(2): 393-399.

23. Tanada, S., M. Kabayama, N. Kawasaki, T. Sakiyama, T. Nakamura, M. Araki, and T. Tamura, 2003. Removal of phosphate by aluminum oxide hydroxide. *J. Colloid Interf. Sci.* 257: 135-140.
24. Tang, Y., X. Guan, T. Su, N. Gao, and J. Wang, 2009. Fluoride adsorption onto activated alumina: Modeling the effects of pH and some competing ions. *Colloid Surf. A-Physicochem. Eng. Asp.* 337: 33-38.
25. Wijnja, H. and C. P. Schulthess, 2000. Vibrational spectroscopy study of selenate and sulfate adsorption mechanisms on Fe and Al (hydr)oxide surfaces. *J. Colloid Interf. Sci.* 229: 286-287.
26. Xu, Y. H., A. Ohki, and S. Maeda, 2000. Removal of arsenate, phosphate, and fluoride ions by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *Toxicol. Environ. Chem.* 76: 111-124.
27. Xue, Y. J, H. Hou, and S. Zhu, 2009. Characteristics and mechanisms of phosphate adsorption onto basic oxygen furnace slag. *J. Hazard. Mater.* 162: 973-980.