

## Research Paper

### A Study of Fluoride Adsorption in Aqueous Solution Using Iron Sludge based Adsorbent at Mine Drainage Treatment Facility

Joon Hak Lee<sup>1,2</sup>, Sun Joon Kim<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation & Mineral Resources corp(KOMIR), Wonju 26464, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

\*Corresponding author : nnsjkim@hanyang.ac.kr

#### ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 9 November 2021  
 Received in revised form 6 December 2021  
 Manuscript accepted 8 December 2021  
 Available online 28 December 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.6.709>

#### Research Highlights

- Fluoride in aqueous solution was adsorbed using an iron hydroxide-based sludge collected from settling basin at a mine drainage treatment facility
- Indoor batch-type experiment, the effect of changes in reaction time, pH, initial fluoride concentration and temperature on the change in adsorption amount was analyzed.
- Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models to infer the fluoride adsorption mechanism of the used adsorbent.

#### ABSTRACT

In this study, an adsorbent prepared by natural drying of iron hydroxide-based sludge collected from settling basin at a mine drainage treatment facility located in Gangneung, Gangwon-do was used to remove fluoride in an artificial fluoride solution and mine drainage, and the adsorption characteristics of the adsorbent were investigated. As a result of analyzing the chemical composition, mineralogical properties, and specific surface area of the adsorbent used in the experiment, iron oxide ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) occupies 79.2 wt.% as the main constituent, and a peak related to calcite ( $\text{CaCO}_3$ ) in the crystal structure analysis was analyzed. It was also identified that an irregular surface and a specific surface area of  $216.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . In the indoor batch-type experiment, the effect of changes in reaction time, pH, initial fluoride concentration and temperature on the change in adsorption amount was analyzed. The adsorption of fluoride showed an adsorption amount of  $3.85 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$  16 hours after the start of the reaction, and the increase rate of the adsorption amount gradually decreased. Also, as the pH increased, the amount of fluoride adsorption decreased, and in particular, the amount of fluoride adsorption decreased rapidly around pH 5.5, the point of zero charge at which the surface charge of the adsorbent changes. Meanwhile, the results of the isotherm adsorption experiment were applied to the Langmuir and Freundlich isotherm adsorption models to infer the fluoride adsorption mechanism of the used adsorbent. To understand the thermodynamic properties of the adsorbent using the Van't Hoff equation, thermodynamic constants  $\Delta H^\circ$  and  $\Delta G^\circ$  were calculated using the adsorption amount information obtained by increasing the temperature from  $25^\circ\text{C}$  to  $65^\circ\text{C}$  to determine the adsorption characteristics of the adsorbent. Finally, the adsorbent was applied to the mine drainage having a fluoride concentration of about  $12.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , and the fluoride removal rate was about 50%.

**Keywords** : adsorption, mine drainage, fluoride, langmuir model, freundlich model

**Citation**: Lee, J.H., Kim, S.J. (2021) A Study of Fluoride Adsorption in Aqueous Solution Using Iron Sludge based Adsorbent at Mine Drainage Treatment Facility. Korea Economic and Environmental Geology, v.54, p.709-716, doi:10.9719/EEG2021.54.6.709.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.  
 pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2021 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

## 연구논문

# 광산배수 정화시설 철 슬러지 기반 흡착제를 활용한 수용액상 불소 흡착에 관한 연구

이준학<sup>1,2</sup> · 김선준<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>한국광해광업공단, 광해방지연구팀

<sup>2</sup>한양대학교 공과대학 자원환경공학과

\*책임저자 : nnsjkim@hanyang.ac.kr

## 요 약

본 연구에서는 강원도 강릉에 위치한 광산배수 처리시설 침전지에서 채취한 철 수산화물 기반의 슬러지를 자연 건조해 제조한 흡착제를 사용하여 인공 불소 수용액 및 실제 광산배수에 적용하여 흡착제의 불소 흡착 특성을 확인하였다. 실험에 사용된 흡착제의 화학적 성분, 광물학적 특성 및 비표면적을 분석한 결과, 주구성광물로 산화 철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )이 79.2 wt.%를 차지하며, 결정구조 분석에서 방해석( $\text{CaCO}_3$ )과 관련된 피크가 분석되었다. 또한 불규칙한 표면과  $216.78 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 의 비표면적을 가지고 있음이 확인되었다. 실내 회분식 실험에서는 반응시간, pH, 초기 불소 농도 및 온도 등의 변화가 흡착량 변화에 미치는 영향을 확인하였다. 동적 흡착실험 결과, 불소의 흡착은 반응 시작 16시간 후  $3.85 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 흡착량을 보이며 흡착량이 증가하다 점차 흡착량의 증가율이 감소하였으며, 등온 흡착실험에서 확인된 흡착제의 이론적 최대 흡착량은  $81.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 분석되었다. 또한 pH가 증가할수록 불소의 흡착량이 감소하는 모습을 보였으며, 특히 흡착제의 영전하점인 pH 5.5 부근에서 급격한 감소량을 나타냈다. 한편 등온 흡착실험의 결과를 Langmuir 및 Freundlich 등온 흡착 모델에 적용하여 사용한 흡착제의 불소 흡착 메커니즘을 유추한 결과, Freundlich 등온 흡착 모델과 더 높은 상관관계( $R^2=0.9138$ )로 일치하는 모습을 보였다. Van't Hoff 식을 활용하여 흡착제의 열역학적 특성을 파악하기 위해  $25^\circ\text{C}$ 에서  $65^\circ\text{C}$ 까지 온도를 증가시키며 획득한 흡착량 정보로 열역학적 상수  $\Delta H^\circ$ 와  $\Delta G^\circ$ 를 계산하여 흡착제가 흡열의 흡착 특성을 보이며 반응이 비자발적임을 도출하였다. 마지막으로 약  $12.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 의 불소 농도를 가지는 광산배수에 흡착제를 적용하여 실제 환경에서 흡착제의 적용가능성을 확인한 결과, 약 50%의 불소 제거효과가 있는 것으로 나타났다.

**주요어** : 흡착, 광산배수, 불소, Langmuir 흡착 모델, Freundlich 흡착 모델

## 1. 서 론

원자번호 9번인 불소는 원소 중 가장 반응성이 큰 원소로 대부분의 유기물 및 무기물과 쉽게 반응하는 성질을 가진 원소이다(Kim et al., 2005). 불소로 인한 지하수 및 지표수의 오염은 국내뿐 아니라 아프리카, 남아메리카 등 여러 나라에 걸쳐 부정적인 영향을 미치고 있으며, 최근에는 반도체 생산 공정에서 기기 판의 불순물 세척용으로 사용되는 불산에 의한 폐수 속 고농도의 불소가 주변 환경에 문제를 야기하는 것으로 알려져 있다(Amor et al., 1998).

자연적으로 지하수나 지표수에 존재하는 오염 원소는 통상적으로 그 지역의 지질학적 특성과 밀접한 관련이 있으며, 불소의 경우 해당 지역 지층에 포함된 불화인회석( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)\text{F}$ ), 빙정석( $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ), 형석( $\text{CaF}_2$ ) 등의 광물로부터 용해되어 지표에서 검출된다는 보고가 있다(He et al., 2020).

이러한 수중 불소를 제거하기 위해 침전법, 멤브레인 필터법, 흡착법 등 다양한 기술들이 개발되고 있으며, 이중 침전법을 이용한 불소의 제거는 불소 이온이 존재하는 물속에  $\text{Ca}^{2+}$ 이온을 공급하여 형석( $\text{CaF}_2$ )의 형태로 침전 제거하는 방법이다. 그러나 침전법의 경우 낮은 형석의 용해도( $K_{sp} = 3.46 \times 10^{-11}$ )로 인해 비교적 저농도 불소 영역( $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  이하)에서는 사용이 제한되며 수중 불소 농도를  $10\sim 20 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  이하로 낮추기에 적합하지 않다. 멤브레인 필터를 이용한 불소의 제거는 역삼투압법, 나노 필터공법, 전기투석법 등의 공법으로 구성되는데 수중 오염 이온을 선택적으로 제거하여 원하는 농도까지 낮출 수 있으나, 유입수 속의 오염 이온으로 인해 막의 성능이 저하되는 파울링 현상과 막 교체 비용이 높은 단점이 있다(He et al., 2020).

반면 흡착법은 위에 언급한 기술보다 설계, 운영 및 유지비용이 낮고, 운영이 비교적 간단하며, 흡착된 오염 원소의 탈착을 통한 흡착제의 재사용이 가능하다는 장점이

있다. 이러한 이유로 학계에서는 수중 불소를 제거하기 위해 활성탄에 란탄계열 수산화물을 고정화한 흡착제를 이용한 수중 불소 흡착 연구(Vences-Alvarez et al., 2015), 마그네슘(Mg)-알루미늄(Al)이 고정된 층상이중수산화물(LDHs)을 이용한 수중 불소 흡착 연구(Liu et al., 2018) 등 다양한 연구들이 진행되었다.

불소가 인체 건강에 미치는 영향은 개개인이 섭취하는 불소의 농도에 따라 다르게 나타난다. 보통 먹는 물 내  $0.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  이하의 불소는 충치를 예방 하지만, 규정치 이상의 불소에 장시간 노출될 경우 암을 비롯한 각종 신경계통의 장애를 초래한다는 연구 결과가 있다(Sawangiang et al., 2021).

앞서 언급한 불소의 독성 때문에 세계 보건 기구(WHO)는 불소의 과량 노출을 예방하기 위해 불소 이온의 먹는 물 허용 기준을  $1.5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  이하로 규정하고 있다(W.H.O, 2017). 또한 국내 환경부에서는 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률을 통해 불소 이온의 청정 지역 배출수 허용 기준을  $3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  이하로 규정하고 있다(Ministry of environment, 2020). 따라서 인체 건강에 대한 심각한 불소 피해와 그로 인한 환경적 위험을 효과적으로 줄이기 위한 기술개발이 필요한 실정이다.

본 연구에서는 광산배수 정화처리장 침전조에 침전된 철 수산화물 기반의 슬러지를 자연 건조하여 제조한 흡착제를 이용하여, 인위적으로 제조한 불소 용액과 실제 광산배수 내 함유된 불소를 흡착 제거하여 보았다.

흡착제의 물리·화학적 물성을 파악하기 위하여 XRF(X선 현광분석), XRD(X선 회절분석), SEM-EDS(주사전자현미경), BET(비표면적) 분석을 진행하였고, 흡착 반응시간, pH 조건, 초기 농도 및 온도 조건 등을 변화 시키며 흡착제의 불소 흡착 거동을 관찰하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 실험 재료

본 연구에서 사용한 흡착제의 주성분이 된 철 수산화물 기반의 슬러지는 강원도 강릉 소재의 광산배수 정화시설 침전지에서 채취하였으며, 펠렛 제조기를 사용하여 펠렛 형태로 성형하여 자연 건조하였으며. 수분의 영향이 적은 데시케이터에 보관하여 사용하였다. 흡착실험의 흡착질인 불소는 불화나트륨(NaF, 99.9%, Sigma Aldrich)을 3차 증류수에 용해하여 표준용액  $1,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  를 제조하였고, 실험 종류에 맞춰 희석하여 사용하였다. 용액의 pH 조절은 1 N 질산( $\text{HNO}_3$ , Sigma Aldrich)과 수산화나트륨(NaOH, Sigma Aldrich)을 사용하였다.

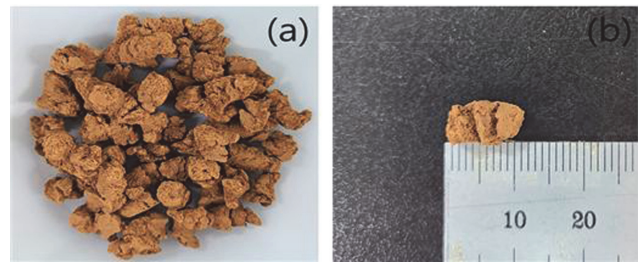


Fig. 1. A photo(a) and size(b) of the adsorbent used in this study.

### 2.2. 흡착제 특성 분석

불소 제거를 위해 사용한 흡착제의 광물학적 결정구조와 구성 성분 파악을 위해 X선 회절분석(XRD) (Brucker D-8 Diffractometer, Germany)과 X선 형광분석(XRF) (Rigaku ZSX PrimusIV, Japan)을 수행하였다. XRD 분석은  $2\theta$ 를  $10\sim 70^\circ$  구간으로 하여  $0.05^\circ$  간격으로 Cu-K $\alpha$  주사선을 이용하여 주사속도  $0.5^\circ/\text{min}$ 으로 40KV, 40mA 하에서 분석하였다. 그리고, 흡착제가 표면에 보유한 불규칙 구조나 공극 등 흡착에 유리한 물리적 상태를 파악하고 구성 원소를 분석하기 위하여 주사전자현미경 및 에너지 분광 분석(SEM-EDS) (Carl Zeiss Supra40, Germany)을 실시하였다. 비표면적 분석(BET) (Micromeritics 3Flex, U.S.A)은 흡착제를 고온 건조한 뒤 질소를 흡탈착하는 방법으로 측정하였다.

### 2.3. 흡착실험

흡착은 ① pH 변화, ② 반응시간, ③ 초기농도 변화 ④ 온도의 변화 등 총 4가지 항목으로 진행하였으며, 제조한 불소 표준용액  $1,000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 을 각각의 용도에 맞게 희석하여 사용하였다. 반응 조건의 경우, 흡착제와 불소 용액의 비율  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ ,  $25^\circ\text{C}$  하 100 rpm으로 교반기를 이용하여 진행하였다. 흡착이 종료된 용액은 여과하여 이온크로마토그래피 분석(IC) (Thermo Fisher Scientific Dionex™ ICS-1100, U.S.A)을 통해 흡착되지 못한 불소 이온을 분석하였다. 각각의 실험은 3회 반복 수행하여 분석의 정확도를 높여 그래프로 나타내었다.

### 2.4. 영전하점(Point of Zero Charge) 측정

흡착제의 영전하점(PZC)을 분석하기 위해 고형물 첨가 방법(Soild addition method)을 사용하였다. 실험방법은 0.1 M의 질산칼륨( $\text{KNO}_3$ ) 용액을 200 mL 비커에 45 mL 씩 옮겨 담고 0.1 M 질산( $\text{HNO}_3$ )과 수산화나트륨(NaOH)을 사용하여 pH 3~9까지 용액의 pH( $\text{pH}_0$ )를 조절하였다.

이렇게 pH 값을 달리 제조한 용액에 질산칼륨(KNO<sub>3</sub>) 용액을 첨가하여 총량을 50 mL로 유지하였다. 그 다음 각각의 용액에 흡착제 1 g을 각각 투여, 24시간 동안 교반한 후 pH 변화를 측정하였다(pH<sub>eq</sub>). 이렇게 측정한 결과 값을 통해 평형 pH<sub>eq</sub>와 초기 pH<sub>0</sub>의 차이가 '0'이 되는 지점을 분석해 흡착제의 영전하점(pHpzc) 확인하였다(Mall et al., 2006).

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 흡착제 특성

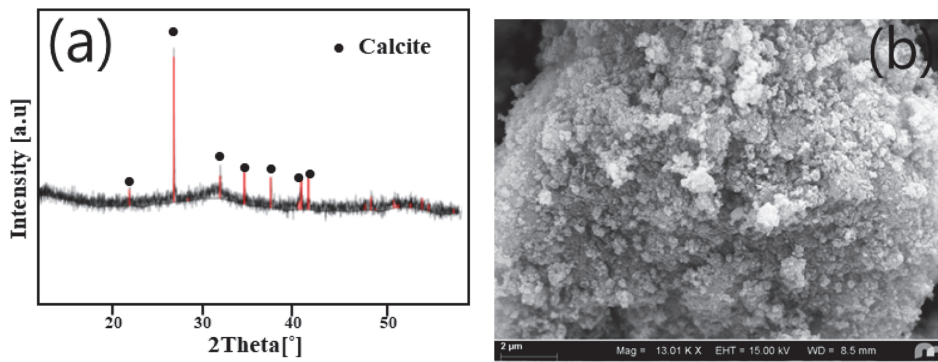
광산배수 정화시설 침전조의 슬러지를 건조하여 제조한 흡착제의 XRD, XRF 분석을 통해 광물학적 구조와 구성 성분을 파악한 결과를 Fig. 2-(a)와 Table 1에 제시하였다. XRD 분석 결과 방해석(CaCO<sub>3</sub>)과 관련된 피크가 검출되었다. 그리고 흡착제의 XRF 분석 결과 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 79.2 wt.%로 가장 높게 분석되었으며, 두 번째가 CaO로 약 9.58 wt.%로 나타났다. 높은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 CaO의 검출은 각각 유입수의 높은 철함량과 정화시설 운영과정에서 알카리 공급제로 사용되는 소석회(CaOH<sub>2</sub>)로 인한 것으로 추정된다.

SEM을 통해 관찰한 흡착제의 표면은 Fig. 2-(b)를 통해 불규칙한 공극과 불균질한 표면을 가져 흡착에 유리한 물리적 구조를 보유한 것을 확인할 수 있었다. EDS 분석 결과로 분석한 표면 구성 원소는 산소 30.06 wt.%, 철 35.65 wt.%, 탄소 5.00 wt.%으로 나타났다(Fig. 3-(b)).

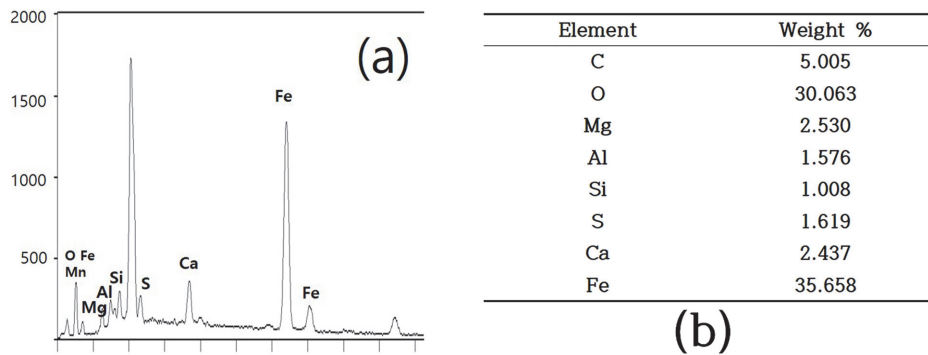
흡착제의 높은 비표면적은 흡착질이 흡착되는데 긍정적인 영향을 미치는 인자이다. 본 연구에서 사용한 흡착제와 광물학적 성질 및 구성 성분이 유사한 상용화된 흡착제인 GFH(Granular Ferric Hydroxide)와 비표면적을 비

**Table 1.** Chemical composition of adsorbent analyzed by X-ray fluorescence(XRF)

Components	Composition (wt.%)	
	ASBA	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.82	
SO <sub>3</sub>	1.69	
SiO <sub>2</sub>	2.58	
MnO	1.13	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	79.2	
CaO	9.58	
NiO	0.12	



**Fig. 2.** (a) X-ray diffraction patterns and (b) SEM-EDS data of adsorbent.



**Fig. 3.** (a) SEM-EDS peak patterns and (b) SEM-EDS data of adsorbent.



**Table 2.** BET surface Comparison between GFH and adsorbent used in this study

	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Reference
Adsorbent used in this study	216.78	This study
GFH (Granular Ferric Hydroxide)	222.00	Kumar et al., 2020

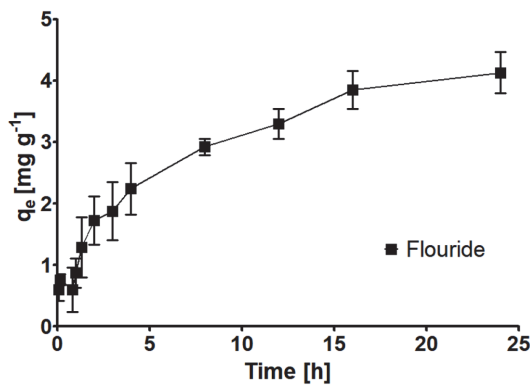
교하여 Table 2에 제시하였다. 분석된 분말 형태 흡착제의 단위질량당 비표면적은 216.78 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>로서 같은 철 수산화물 계열 흡착제인 GFH(222 m<sup>2</sup>·g<sup>-1</sup>)과 비슷한 수준으로 분석되었다.

**3.2. 동역학적흡착실험 결과**

불소의 흡착이 평형에 도달하는 시간을 알아보기 위해 동역학적 흡착실험을 진행하여 Fig. 4에 도시하였다. 실험은 초기 농도 10 mg·L<sup>-1</sup>, pH 6, 25°C, 100 rpm 조건 하에서 24 h 동안 시간 변화에 따른 흡착량을 관찰하였다. 불소의 흡착은 반응 시작 16시간 후 3.85 mg·g<sup>-1</sup>흡착량을 보였으며, 이후 흡착량의 증가율이 감소하는 모습을 보였다.

**3.3. pH의 영향**

불소의 제거에 있어 용액의 pH 환경은 흡착능에 영향을 미치는 인자이며, 이는 흡착제의 영전하점(point of zero charge, PZC)과도 관련이 있다. 이를 확인하기 위해 초기농도 10 mg·L<sup>-1</sup>의 불소 용액을 0.1N HNO<sub>3</sub>과 NaOH를 사용하여 pH 환경을 3~9까지 달리하여 준비하였고, 고액비 1 g·L<sup>-1</sup>로 24시간 불소를 흡착시킨 결과를 Fig. 5에 도시하였다. 실험결과, 불소의 최대흡착량은 pH 3에서 6.38 mg·g<sup>-1</sup>으로 나타났으며, pH가 높아질수록 흡착량이 감소하는 모습을 나타냈다. 그래프를 살펴보면 pH 5-6 구간에서 불소의 흡착량이 유독 급격히 감소하는 모습을 보이는데 이는 흡착제의 영전하점(Fig. 6)인 pH 5.5 부근을 사이에 두고 (-)로 전환된 흡착제 표면과 음이온인 불소이온 사이에 작용하는 정전기적 척력을 꼽을 수



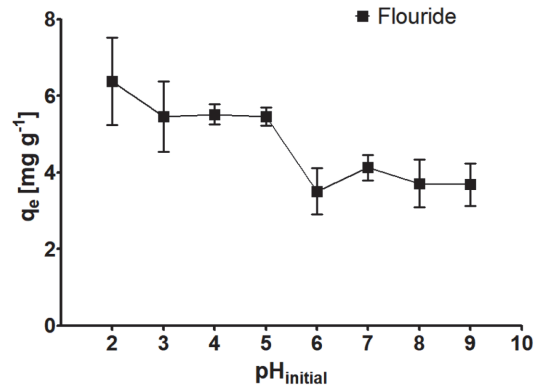
**Fig. 4.** Kinetic adsorption data of fluoride adsorption onto adsorbent.

있으며, 또 다른 원인으로는 pH가 높아지며 증가한 수산화기(OH<sup>-</sup>) 이온과 불소 이온이 흡착제의 흡착사이트를 두고 벌이는 경쟁효과 때문으로 판단된다.

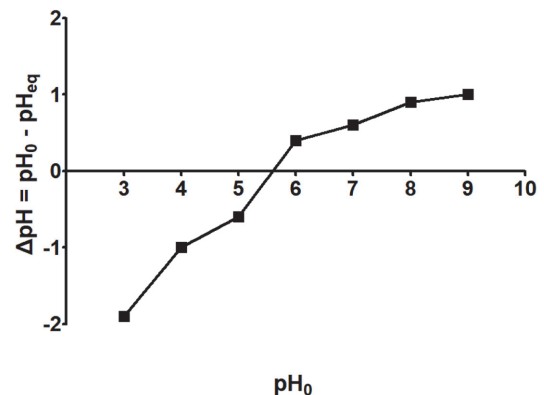
**3.4. 온도의 영향**

사용한 흡착제의 온도변화에 따른 흡착량 변화를 파악하기 위해 25°C, 45°C 및 65°C로 온도를 증가시키며 불소를 흡착시켜 보았다. 그 결과, 불소의 흡착량은 반응온도가 높아지며 증가하는 양상을 보였다. 이렇게 도출한 결과를 Van't Hoff 식에 대입하여 얻은 열역학적 상수를 Table 3에 제시하였다.

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_c \tag{Eq. 1}$$



**Fig. 5.** Effect of pH environment on the adsorption capacity of adsorbent for fluoride.



**Fig. 6.** Point of zero charge(pzc) determination.

**Table 3.** Thermodynamic parameters for fluoride adsorption onto adsorbent

	$q_e$ (mg/g)			$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/Kmol)	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)		
	25°C	45°C	65°C			25°C	45°C	65°C
Fluoride	4.13	4.64	4.92	7.87	23.00	1.02	0.56	0.30

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 3})$$

$$K_C = \frac{aq_e}{C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

반응온도와 평형상수 사이의 열역학적 관계는 (Eq. 1~4)의 관계를 가지며(Liu et al., 2021; Chen et al., 2011), 여기서  $\Delta G^\circ$ (kJ/mol)값은 표준 Gibbs 자유 에너지의 변화값,  $\Delta H^\circ$ (kJ/mol)는 엔탈피의 변화값,  $\Delta S^\circ$ (J/mol·K)는 엔트로피의 변화값, R은 기체상수를 각각 나타낸다. 또한  $K_C$ 는 평형상수로 흡착제 투입량( $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량( $q_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ) 및 흡착질의 용액상 평형농도( $C_e$ ,  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )의 관계를 통해 정의된다. 흡착결과,  $\Delta G^\circ$ 값이 모든 온도에서 (+)값을 가지며 온도 증가에 따라 그 값이 작아지는 것으로 보아 불소의 흡착이 비자발적인 반응으로 판단되었고, 표준 엔탈피를 의미하는  $\Delta H^\circ$ (7.87 kJ/mol)값과 표준 엔트로피를 의미하는  $\Delta S^\circ$ (23.00 J/mol·K)값이 모두 (+)값을 보여 흡착 반응이 흡열 반응이며, 반응이 진행하며 계의 무질서도가 증가하는 반응임이 증명되었다.

### 3.5. 등온흡착실험 결과

흡착제의 최대 흡착량을 알아보기 위하여 초기 농도(5, 10, 20, 50, 100, 200  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )를 변화하여 반응 조건(고액비 1  $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ , pH 6, 25°C, 100 rpm)에서 흡착실험을 진행한 결과(Fig. 7), 최대 흡착량은 49.04  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 나타났으

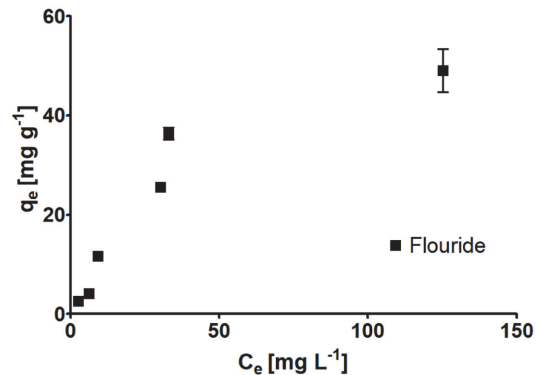
며, 등온흡착실험의 결과를 Langmuir와 Freundlich 등온흡착식 모델에 적용하여 흡착제의 흡착특성을 알아보았다(Fig. 8).

#### 3.5.1. Langmuir 등온 흡착 모델

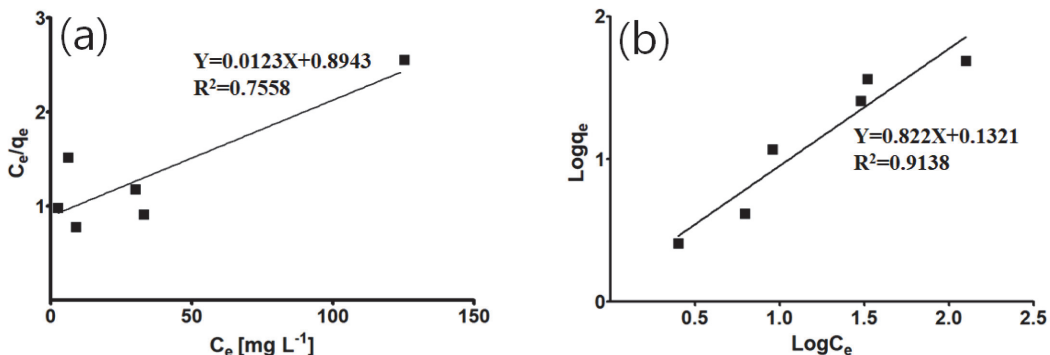
Langmuir 등온 흡착 모델의 경우 흡착질(불소 이온)이 흡착제 표면에 단분자층을 형성하며 흡착됨을 전제로 하는 모델이며, 그 식은 (Eq. 4)에 제시하였다.

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b C_e} \quad (\text{Eq. 4})$$

여기서,  $q_e$ 는 평형 상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $q_m$ 은 단분자층으로 흡착된 최대 흡착량( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $C_e$ 는 흡착질의 용액상 평형농도( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ), b는 Langmuir 상수로 흡착질에 대한 흡착제의 친화도를



**Fig. 7.** Isotherm adsorption data of fluoride adsorption onto adsorbent.



**Fig 8.** The plots of Langmuir(a) and Freundlich(b) isotherm model for fluoride adsorption.

나타낸다(Snoeyink, 1990). 친화도의 경우 무차원 분리 상수  $R_L$ 를 통해 유추할 수 있으며, 관련된 식은 (Eq. 5)에 제시하였다.

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (\text{Eq. 5})$$

여기서,  $C_0$ 는 이론적 최대흡착량( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )을 의미하며, 일반적으로  $R_L$ 값의 범위에 따라 비친화적( $R_L > 1$ ), 친화적( $0 < R_L < 1$ ), 비가역적( $R_L = 0$ )으로 구분된다(Lee and Park, 2019).

### 3.5.2. Freundlich 등은 흡착 모델

Freundlich 등은 흡착 모델의 경우 Langmuir 등은 흡착 모델에 흡착열이 표면 덮힘의 정도에 따라 지수적으로 감소된다는 내용을 적용하여 유도된 식으로 흡착질이 흡착제에 여러층으로 흡착됨을 전제로 하는 다층 흡착 모델이다(Na et al., 2011; Jeon, 1999).

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Eq. 6})$$

Freundlich 등은 흡착식은 (Eq. 6)으로 표현되며, 이때  $q_e$ 는 평형 상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량( $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ),  $K_F$ 값은 Freundlich 상수( $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ )로 그 값이 클수록 흡착이 양호함을 의미한다.  $n$ 은 흡착 동력의 크기를 나타내는 값으로, 일반적으로  $n$ 값이 2 이상일 때 흡착이 용이하게 일어나는 반면,  $n$ 값이 1 이하인 경우 난흡착성 물질로 평가된다(Na et al., 2011; Treybal, 1981).

등온흡착실험의 결과를 앞서 설명한 두개의 등온 흡착 모델에 적용하여 Table 4에 제시하였다.

불소에 대한 흡착제의 흡착은 Langmuir 등은 흡착식( $R^2=0.7558$ )보다는 Freundlich 등은 흡착식( $R^2=0.9138$ )과 높은 상관관계( $R^2$ )를 보였으며, 불소의 이론적 최대 흡착량은  $81.01 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 무차원 분리상수  $R_L$ 의 값은 0.394로 흡착제가 불소 흡착에 친화적인 것으로 분석되었다.

**Table 4.** Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants

	Langmuir model				Freundlich model		
	$q_m$	$K_L$	$R_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Fluoride	81.01	0.013	0.394	0.7558	1.355	1.216	0.9138

**Table 5.** The water quality data of the ○○mine drainage

Mine	pH	F	Mn	Zn	Ni	Cd	Al	Fe
○○mine	7.4	12.8	37	6.05	0	0.01	- <sup>a</sup>	0

<sup>a</sup>Below detection limit

### 3.6. 흡착제를 이용한 광산배수 내 불소 흡착

다양한 양·음이온이 혼재하는 실제 광산배수에서 흡착제의 흡착 가능성을 알아보기 위하여 경기도 ○○광산의 정화시설 유입수 내 불소 흡착 실험을 진행하였다. ○○광산은 과거 금·은, 납, 아연, 중정석이 채광되던 폐금속 광산으로 불소가  $8\sim 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 의 농도 분포를 보이며, 세부 수질 데이터는 Table 5에 제시하였다. 흡착은 고액비  $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 로  $25^\circ\text{C}$  하에서 24시간 진행하여 불소의 제거율을 관찰하였다.

실험결과, 사용된 철 수산화물 기반의 흡착제의 경우 광산배수 속에 존재하는 불소( $12.8 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )를  $6.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 까지 제거하여 약 50%의 제거율을 보이는 것으로 나타나 불소 이온만 존재했던 수용액에서의 제거율보다 낮은 모습을 보였다. 이런 결과의 원인으로 첫째, 불소 이온과 광산배수 속 존재하는 다양한 음이온간 흡착사이트를 사이에 두고 벌이는 경쟁효과를 들 수 있으며, 둘째는 광산배수의 pH 환경이 흡착제의 영전하점인 pH 5.5 보다 높아 (-)로 대전된 흡착제 표면과 음이온인 불소 이온 사이에 작용하는 정전기적 척력 때문으로 판단된다.

## 4. 결 론

이번 연구에서는 광산배수 정화시설 침전조에서 채취한 철 수산화물 기반의 슬러지를 건조하여 제조한 흡착제를 사용하여 인위적으로 제조한 불소 용액과 ○○광산 유입 원수내 불소 이온을 흡착하였다.

이를 위해 XRD, XRF, SEM-EDS 및 BET를 분석하여 흡착제의 기본물성 파악하였고, 불소의 흡착 특성 및 메커니즘 분석을 위한 동역학적 흡착실험과 등온 흡착실험을 수행하였다. 마지막으로 흡착제를 다양한 양·음이온이 존재하는 실제 광산배수 적용하여 불소 흡착에 타이온이 미치는 영향을 알아보았다. 그 결과를 종합하여 아래와 같이 정리하였다.

- 1) 사용된 흡착제의 기본물성을 분석한 결과, XRD 분

석을 통해 결정구조로 방해석 광물이 검출되었으며, XRF 분석에서는 전체 구성의 약 80%가 산화 철( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 계열의 광물임을 확인하였다. SEM-EDS 분석으로 표면에서 철(Fe)이 35 wt%로 높게 검출되었으며, 표면은 불규칙하고 거친 형상을 보였다. 마지막으로 BET 분석결과,  $216.78 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 의 비표면적을 가지는 것으로 나타났다.

2) pH 환경 변화에 따른 불소 제거율을 살펴본 결과, pH가 염기 환경으로 갈수록 제거율은 감소하는 것으로 나타났다. 이는 염기 환경에서 높은 농도의  $\text{OH}^-$  이온이 불소 이온의 흡착을 방해함에 따라 나타난 결과로 판단된다.

3) 동역학적 흡착실험 결과, 불소는 초기 반응시작 5 h 까지 급격한 기울기를 보이며 흡착되었으며, 점차 증가율이 감소하며 반응시작 24 h 후  $4.13 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 의 흡착량을 보였다. 또한 등온흡착실험 결과를 Langmuir 등온 흡착 모델과 Freundlich 등온 흡착 모델에 대입하여 분석한 결과, Freundlich 등온 흡착 모델과 더 높은 상관관계를 갖는 것으로 나타났다.

4) ○○광산의 유입원수(불소농도  $12.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )를 대상으로 실시한 흡착실험에서 흡착제의 불소 제거율은 50%에 그쳐 불소 배출수 허용 기준(청정지역)인  $3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  이하를 만족하지 못하는 것으로 나타났다.

## 사 사

본 논문은 한국광해관리공단 광해방지기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

## References

- Amor, Z., Malki, S., Taky, M., Bariou, B., Mameri, N. and Elmidaoui, A. (1998) Optimization of fluoride removal from brackish water by electrodialysis. *Desalination*, v.120(3), p.263-271. doi: 10.1016/S0011-9164(98)00223-9
- Chen, N., Zhang, Z., Feng, C., Li, M., Zhu, D. and Sugiura, N. (2011) Studies on fluoride adsorption of iron-impregnated granular ceramics from aqueous solution. *J. Materials. Chem. Physics.*, v.125, p.293-298. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.09.037
- He, J., Yang, Y., Wu, Z., Xie, C., Zhang, K., Kong, L. and Liu, J. (2020) Review of fluoride removal from water environment by adsorption. *J. Environ. Chem. Eng.*, v.8, 104516. doi: 10.1016/j.jece.2020.104516
- Jeon, Y.S. (1999) Cadmium ion adsorption behavior in wastewater of manganese nodules and their leaching residues. Master's thesis. Ewha womans university p.12
- Kim, S.Y., Kim, J.H., Kim, H.J. and Cho, Y.S. (2005) A Study on the Removal of Low-concentration Fluoride-ion by Modified Alumina. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.27(3), p.247-252.
- Kumar, R., Kang, C.U., Mohan, D., Khan, M.A., Lee, J.H., Lee, S.S. and Jeon, B.H. (2020) Waste sludge derived adsorbents for arsenate removal from water. *Chemosphere*, v.239, 124832. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124832
- Lee, J.I. and Park, S.J. (2019) Adsorption characteristics of calcined oyster shell for the removal of fluoride. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.41(12), p.695-702. doi: 10.4491/KSEE.2019.41.12.695
- Liu, J.M., Yue, X.P., Lu, X.Y. and Geo, Y. (2018) Uptake fluoride from water by starch stabilized layered double hydroxides. *Water*, v.10(6). DOI:10.3390/w10060745.
- Liu, M., Zang, Z., Zhang, S., Ouyang, G. and Han, R. (2021) Enhanced fluoride adsorption from aqueous solution by zirconium(IV)-impregnated magnetic chitosan graphene oxide. *Inter. J. Bio. Macro.*, v.182, p.1759-1768. doi: 10.1016/j.ijbiomac.2021.05.116
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A. and Mishra, I.M. (2006) Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloid. Surface*, v.278, p.175-187. doi: 10.1016/j.colsurfa.2005.12.017
- Ministry of environment (2020) Emission Acceptance Criteria. <http://www.law.go.kr/lsInfoP.do?lsiSeq=176703#J34:0>.
- Na, C.K., Han, M. and Park, H.J. (2011) Applicability of Theoretical Adsorption Models for Studies on Adsorption Properties of Adsorbent(1). *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.33(8), p.606-616. doi: 10.4491/KSEE.2011.33.8.606
- Sawangjang, B., Induvesa, P., Wongrueng, A., Pumas, C., Wattanachira, S., Rakruam, P., Punyapalakul, P., Takizawa, S. and Khan, E. (2021) Evaluation of Fluoride Adsorption Mechanism and Capacity of Different Types of Bone Char. *J. Environ. Res. Public Health*, v.18, 6878. <https://doi.org/10.3390/ijerph18136878>.
- Snoeyink, V.L. (1990) Adsorption of organic compounds. In: Pontius, F.W.(Ed), *Water Quality and Treatment*. McGraw-Hill Inc., New York, p.781-876 chapter 13.
- Treybal, R.E. (1981) *Mass-Transfer Operation*. 3<sup>rd</sup> ed. McGraw-Hill Inc.
- Vences-Alvarez, E., Velazquez-Jimenez, L.H., Chazaro-Ruiz, L.F., Diaz-Flores, P.E., Rangel-Mendez, J.R. (2015) Fluoride removal in water by a hybrid adsorbent lanthanum-carbon. *J. Colloid. Inter. Sci.*, v.455, p.194-202. doi: 10.1016/j.jcis.2015.05.048
- W.H.O, *Guidelines for Drinking-water Quality*, 4th Edition Incorporating the 1<sup>st</sup> addendum, 2017.