

폐굴껍질을 흡착제로 한 불소폐수 처리특성에 관한 연구

이진숙 · 김동수^{*}

이화여자대학교 환경학과

Studies on the Adsorption Characteristics of Fluoride Ion-Containing Wastewater by Employing Waste Oyster Shell as an Adsorbent

Jin-Suk Lee · Dong-Su Kim^{*}

Department of Environmental Science and Engineering, Ewha Womans University

(Received 4 January 2007, Accepted 9 February 2007)

Abstract

The adsorption features of fluoride ion on the oyster shell have been investigated for the purpose of the employment of waste oyster shell as an adsorbent for the treatment of fluoride ion-containing wastewater. The major component of oyster shell was examined to be Ca with minor components of Na, Si, Mg, Al, and Fe. As the initial concentration of fluoride ion was raised, its adsorbed amount was enhanced at equilibrium, however, the adsorption ratio of fluoride ion compared with its initial concentration was shown to be decreased. Also, adsorption of fluoride ion onto the oyster shell resulted in the formation of CaF_2 in the morphological structure of adsorbent. Kinetic analysis showed that the adsorption reaction of fluoride ion generally followed a second order reaction with decreasing rate constant with the initial concentration of adsorbate. Freundlich model agreed well with the adsorption behavior of fluoride ion at equilibrium and the adsorption reaction of fluoride ion was examined to be endothermic. Several thermodynamic parameters for the adsorption reaction were calculated based on thermodynamic equations and the activation energy for the adsorption of fluoride ion onto oyster shell was estimated to be ca. 13.589 kJ/mole.

keywords : Adsorption, Fluoride ion, Kinetics, Thermodynamic estimation, XRD analysis, Waste oyster shell

1. 서론

현대 산업의 발달로 인해 많은 양의 폐수가 발생되고 있으며, 그 속에 존재하는 오염 물질의 종류 또한 증가하고 있다. 특히, 불소는 각종 금속 산업 및 반도체 산업에서 표면 처리제의 주요 성분으로 사용되어 폐수 중에 배출되고 있으며, 대부분이 산성 폐수로 자연계에 유입되었을 때 환경적인 측면에서 문제가 되고 있다. 또한, 불소는 불산 제조업, 옥탄 연료 제조, 유리 제조 공업, 세라믹 산업 및 비료 제조 등의 다양한 산업에 이용되고 있으며, 이로 인해 다량의 불소가 함유된 폐수가 방출되고 있다. 조사된 바에 의하면 각종 산업 폐수 내에 존재하는 불소의 함유량은 약 40~100,000 mg/L 정도인 것으로 파악되고 있으며 (Benefield et al., 1982), 1 mg/L 이하의 농도에 노출되었을 경우 불소는 충치를 예방하지만 그 이상의 농도에 노출되게 되면 불소 침착증, 치아의 얼룩, 내분비선, 갑상선, 간, 그리고 다른 장기에 손상을 가져오는 것으로 알려져 있다 (Cengeloğlu et al., 2002).

기존의 불소 폐수에 대한 처리 방법은 주로 침전법에 많

은 비중을 두고 연구되어져 왔다. 이에 대한 구체적 공법으로서는 Ca 화합물 첨가법(김, 2003), 이온 교환 수지와 활성 알루미늄을 사용하는 방법, 그리고 회토류원소를 불소 이온 침전제로 이용하는 방법(Kim et al., 2000) 등이 알려져 있다. 그러나 최근에 들어서는 흡착제를 이용하여 불소를 제거하는 방법이 널리 적용되고 있으며, 흡착제의 종류에 따른 연구도 활발히 진행되고 있다. 특히, 경제적으로 유리한 흡착제의 개발에 많은 관심이 두어져 온 바, 불소의 흡착 반응에 fly ash (Chaturvedi et al., 1990), silica gel (Wang et al., 1995), bone char (Bhargava et al., 1992), spent catalysis (Lai et al., 1996), zeolite (Mayadevi, 1996), 그리고 bentonite (Simurali et al., 1998) 등과 같이 경제적으로 효율적이며, 우수한 흡착력을 가지는 불소 흡착제에 대한 연구가 실시되고 있다.

한편, 근래에 각종 수산물의 가공 처리 공정 산업이 발달함에 따라 이의 부산물로 여러 형태의 가공 잔류 폐기물이 발생하고 있으며 그 양도 점차 증가하고 있는 추세이다. 이들 가운데 특히 조개 및 굴 등의 가공 시 발생하는 폐각류는 그 양이 상당할 뿐만 아니라 쉽게 분해 처리될 수 없으며, 이의 매립 시 장기간에 걸쳐 토양 및 지하수에 영향을 미칠 수 있는 특성을 가지고 있다. 국내의 경우 폐각류

^{*} To whom correspondence should be addressed.
dongsu@ewha.ac.kr

가운데 특히 굴껍질은 현재 남해안에서 연간 그 발생량이 28만 톤에 달할 뿐 아니라 그 중에 약 30% 정도만이 종패 부착용, 비료, 그리고 시멘트 제조 공정 등에 국한되어 재활용되고 있다(Moon et al., 2001). 따라서 본 연구에서는 현재 다량으로 폐기되고 있는 굴껍질을 고농도의 불소 함유 폐수 처리 시 전처리 과정에서 흡착제로서의 활용 가능성을 검토하고자 굴껍질에 대한 기본 물성을 조사하고, 불소 폐수의 굴껍질에 대한 흡착특성을 파악하고자 하였다.

2. 재료 및 방법

본 연구에서 불소 폐수 처리제로서 사용된 굴껍질은 증류수로 세척한 후 건조기에서 105°C를 유지하면서 2 hr 동안 건조하여 수분을 완전히 제거하였다. 건조된 시료를 분쇄하여 크기별로 분리한 다음, 그 중 -100/+200 mesh 크기의 굴껍질을 흡착제로 사용하였다.

시료의 성분을 파악하기 위해 -100/+200 mesh의 굴껍질 0.05 g을 진한 염산 20 mL에 가열 용해시켜 ICP (ICPS-1000IV, Argon plasma 6000K, SHIMADZU)를 이용하여 정량분석을 실시하였다.

흡착제의 비표면적 측정을 위해서는 진공 데시케이터 안에 건조제로 사용된 P₂O₅와 0.5046 g의 -100/+200 mesh 크기의 굴껍질을 넣은 후 진공 펌프를 이용하여 데시케이터를 진공상태로 하여 건조시켰다. 그런 다음 건조제를 CaCl₂로 교환한 상태에서 EGME(Ethyleneglycolmonoethyl ether, C₂H₅OCH₂CH₂OH, Fisher Co.) 2 mL 흡착제에 첨가한 후 다시 진공 펌프를 이용하여 시료의 무게변화가 없을 때까지 건조시켰다. 이 때 시료의 측정된 무게로부터 다음 식에 의거하여 흡착제의 비표면적을 산출하였다(Sparks, 1995).

$$A = W_g/W_s \times 0.000286 \quad (1)$$

여기서, A; 비표면적 (m²/g)

W_g; CaCl₂ 건조시 시료에 잔류하는 EGME 무게 (g)

W_s; P₂O₅ 건조시 시료의 무게 (g)

실험에 사용한 인공 불소 폐수는 ammonium fluoride (NH₄F, >97% pure, Showa Co.)를 3차 증류수에 용해시켜 조제하였다. 불소 이온의 농도에 따른 흡착 제거율의 변화를 관찰하기 위하여 각각 500, 700, 그리고 1000 mg/L의 농도로 제조된 불소 폐수에 대해 0.2 N의 HCl 용액을 사용하여 초기 pH를 4로 조절하였다. 이를 50 mL 취하여 100 mL 플라스크에 넣고 흡착제 1.0 g을 투입한 다음 온도조절이 가능한 shaking incubator(Model KMC-8480, Vision Scientific Co.)를 이용하여 25°C 및 200 rpm의 조건에서 흡착실험을 수행하였다. 온도를 변수로 하는 실험에서는 500 mg/L 농도의 불소 폐수를 역시 초기 pH 4로 조절하여 100 mL 플라스크에 50 mL를 넣은 후 흡착제 1.0 g을 투입하였다. 이를 25~55°C의 온도 범위에서 200 rpm으로 조절된 shaking incubator에 넣어 시간에 따른 흡착량

의 변화를 검토하였다. 반응시간에 따라 폐수 중에 잔존하는 불소 이온의 농도는 불소 이온전극(Model 710A, Orion)을 이용하여 측정하였다.

또한, 흡착이 이루어진 상태에서 흡착제의 결정 성상의 변화를 파악하기 위해 마노절구를 이용하여 흡착제로 사용된 굴껍질과 Ward's Co.에서 입수한 결정상의 CaF₂를 미세하게 분쇄한 다음 X-ray diffractometer (D/MAXRB, RIGAKU)를 이용하여 scanning speed 2°/min의 조건에서 각각의 XRD pattern을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

흡착 물질로 사용한 굴껍질의 무기 양이온 성분은 대부분 Ca (37.8 wt.%)인 것으로 파악되었으며, 나머지는 Na (0.79 wt.%), Si (0.47 wt.%), Mg (0.44 wt.%), Al (0.37 wt.%), 그리고 Fe (0.25 wt.%)의 순으로 존재하는 것으로 나타났다. 이와 함께 굴껍질에는 약 0.86 wt.%의 S가 함유되어 있는 것으로 조사되었다. 또한, EGME 법에 의해 측정된 흡착제 크기의 굴껍질의 비표면적은 약 5.535 m²/g인 것으로 파악되었다. 굴껍질을 900°C에서 2 hr 동안 열처리한 경우의 비표면적도 관찰하였는데 이 경우의 흡착제의 비표면적은 약 1.393 m²/g인 것으로 나타나 열처리에 따른 소결반응의 결과로 그 값이 약 1/3 정도로 감소하는 것으로 관찰되었다.

Fig. 1은 불소 이온의 초기 농도 변화에 따른 흡착 시간에 대한 불소 이온의 흡착량의 변화를 관찰한 결과이다. 각각의 농도에서 흡착 시간이 약 60분에 이르기까지 불소 이온은 상대적으로 빠른 속도로 흡착되고 그 후에는 흡착율의 증가 정도가 감소하여 약 90분 부근에서 평형에 도달되는 것으로 나타났다. 그리고 불소 이온의 초기 농도가 증가할수록 흡착율은 감소하는 경향을 나타내었으나 이를 흡착량으로 검토해 보면 초기 농도가 증가할수록 흡착제에 의한 불소 이온의 흡착량은 증가하는 것을 알 수 있었다. 이는 동일한 양의 흡착제를 사용하였을 때, 일정한 범위의

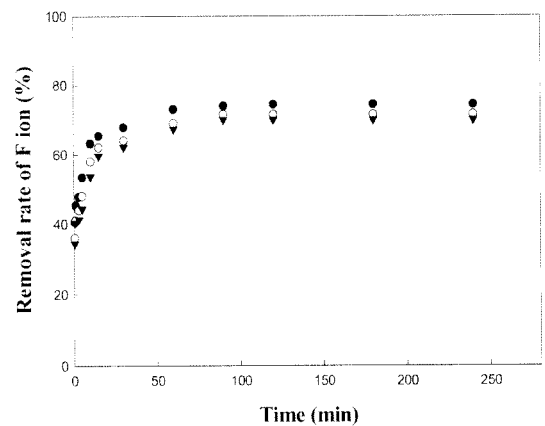


Fig. 1. Changes in the adsorption rate of F⁻ ion depending on the initial concentration: ● 500 mg/L, ○ 700mg/L, and ▼ 1000 mg/L (temperature, 25°C; pH, 4; agitating speed, 200 rpm).

크기와 양을 갖는 흡착제의 표면 기공으로 확산되어 흡착되는 흡착질의 양이 그 초기 농도가 상승함에 따라 증가됨으로 인해 나타난 결과로 사료된다. 흡착 반응이 평형시간에 도달하였을 경우, 불소 이온의 초기 농도가 500 mg/L인 경우 74.4%, 700 mg/L에 대해서는 71.5%, 그리고 1000 mg/L의 경우에는 70.0% 정도의 제거율을 보이는 것으로 관찰되었다.

흡착 반응이 진행된 상태에서 불소 이온이 흡착된 굴껍질의 결정학적 성상을 살펴보기 위해 흡착제로 사용된 굴껍질의 XRD 분석을 수행한 결과를 Fig. 2에 나타내었으며 이를 순수한 CaF₂의 XRD pattern과 비교하였다. Fig. 2(a)는 순수한 CaF₂의 XRD pattern을, 그리고 Fig. 2(b)는 흡착이 이루어진 상황에서의 굴껍질의 XRD pattern을 관찰한 결과이다. 흡착제로 사용된 굴껍질의 경우 CaCO₃의 peak가 주로 관찰되었으며, 이와 함께 Fig. 2(a)에 나타난 CaF₂의 특성 peak도 일부 관찰되는 것으로 파악되었다. 이러한 결과를 통해 굴껍질에 의한 불소 이온의 흡착 제거 메커니즘에는 F⁻와 CaCO₃로부터의 Ca²⁺ 간의 화학적 결합이 수반된 화학흡착이 관여되고 있는 것으로 사료되었다.

불소 이온의 초기 농도 변화에 따른 흡착 반응에 대해 속도론적 해석을 실시하기 위하여 Fig. 1에서의 반응 시간 0~15 분 범위의 자료를 이용하여 이를 각각 0차, 1차, 그리고 2차 반응속도식에 적용하였다. Fig. 3은 이를 그래프로 나타낸 것으로서 각 농도별 회귀직선으로부터 도출된 반응속도상수(k)와 결정계수(r²)의 값을 Table 1에 제시하였다.

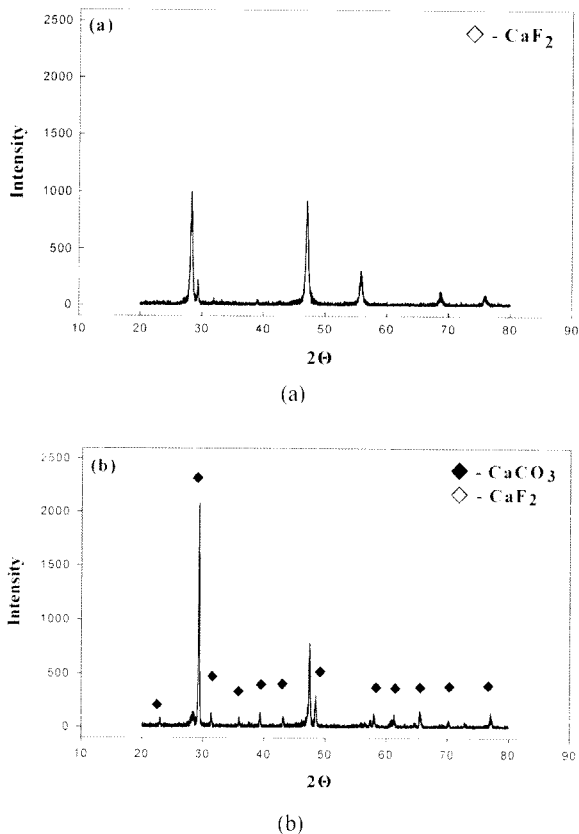


Fig. 2. XRD patterns of (a) crystalline CaF₂ and (b) F⁻-adsorbed oyster shell.

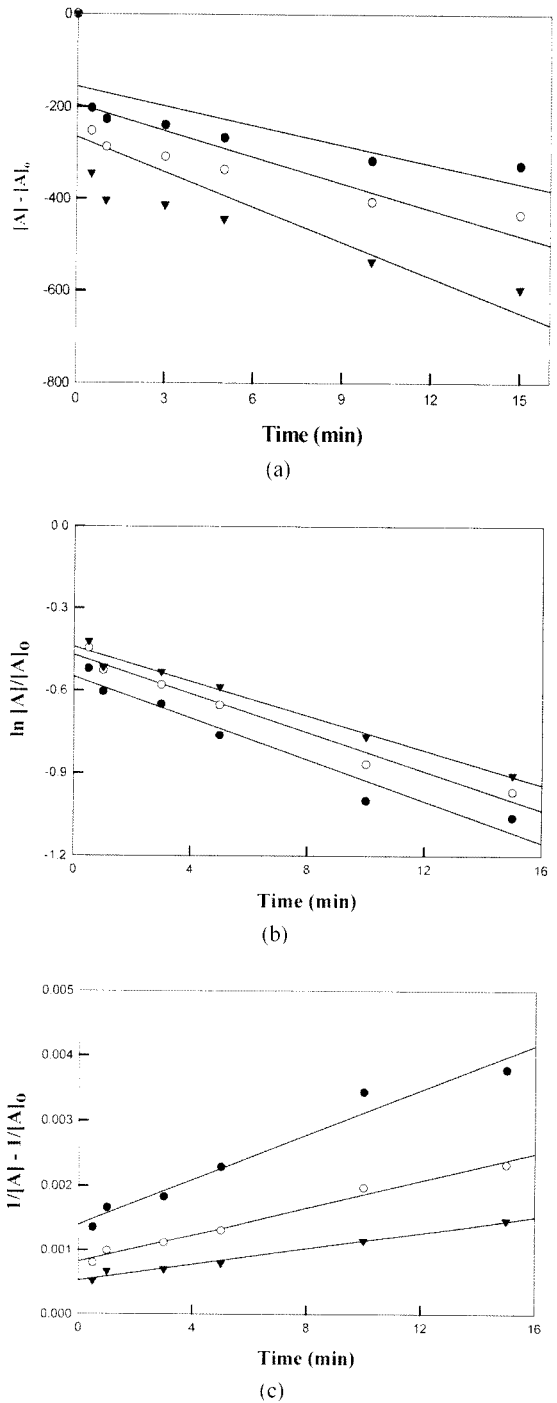


Fig. 3. Kinetic analysis of F⁻ ion adsorption for (a) zero order, (b) first order, and (c) second order reaction depending on its initial concentration: ● 500 mg/L, ○ 700 mg/L, and ▼ 1000 mg/L.

각 반응차수의 속도식에 대한 결정 계수값들을 비교한 결과, 굴껍질에 대한 불소 이온의 흡착 반응은 전반적으로 2차 반응의 경향을 따르는 것으로 나타났다. 그리고 2차 반응식의 속도상수는 불소 이온의 초기 농도가 증가할수록 그 값이 점차 감소하는 것으로 나타나 초기 농도가 낮을수록 빠른 속도로 흡착 반응이 진행됨을 알 수 있었다.

25°C에서 불소 이온의 초기 농도를 달리하여 얻은 평형 흡착량에 의거하여 흡착 특성을 평가하기 위해 등온흡착식

Table 1. Rate constants and determination coefficients of regression line for the adsorption reaction of F⁻ ion

Reaction order	Initial conc. of F ⁻ ion (mg/L)	k	r ²
Zero order	500	14.001	0.520
	700	19.013	0.563
	1000	25.495	0.558
First order	500	0.038	0.953
	700	0.035	0.974
	1000	0.031	0.979
Second order	500	0.000171	0.966
	700	0.000105	0.986
	1000	0.000062	0.984

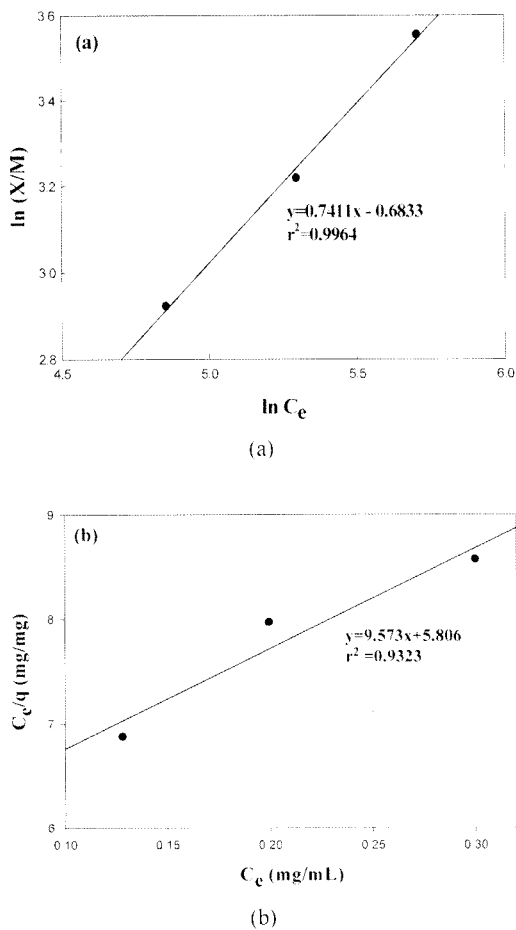


Fig. 4. Linearized (a) Freundlich adsorption isotherm and (b) Langmuir adsorption isotherm for the adsorption of F⁻ ion onto oyster shell.

을 적용하였다. 등온흡착식으로는 Freundlich model과 Langmuir model 식을 고려하였으며, Fig. 4에 평형 흡착량으로부터 도출한 선형화된 두 model 식을 나타내었다.

선형화된 Freundlich 등온흡착식으로부터 굴껍질에 대한 불소 이온 흡착 반응의 adsorption capacity (K_d)와 adsorption intensity의 역수 (1/n)는 각각 0.5049 및 0.7411인 것으로 산출되었으며, 회귀직선의 결정계수는 0.9964인 것으로 산정되었다. 일반적으로 흡착질에 대한 흡착제의 흡착능

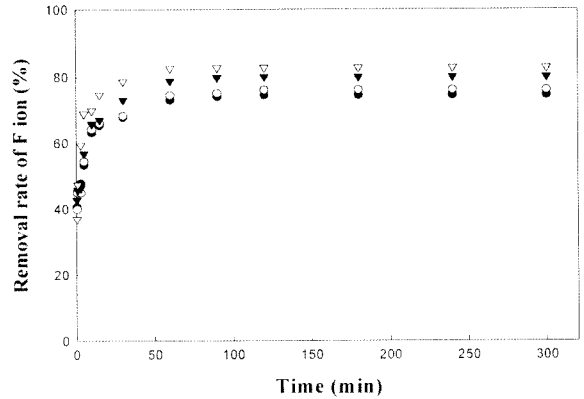


Fig. 5. Variations of the removal rate of F⁻ ion as a function of temperature: ● 25°C, ○ 35°C, ▼ 45°C, and ▽ 55°C (initial concentration of fluoride, 500 mg/L; pH, 4; agitating speed, 200 rpm).

은 1/n의 값이 작을수록, 그리고 K의 값은 클수록 향상되며 1/n이 0.2~0.7 정도의 값을 가질 때 흡착 반응의 효율이 높은 것으로 알려져 있다. 따라서 본 연구에서 흡착제로 검토한 굴껍질은 실제 불소 폐수 처리에 있어 효과적으로 사용될 수 있는 가능성이 높을 것으로 사료된다.

Langmuir 등온흡착식의 경우 단위질량의 흡착제에 대한 흡착질의 최대흡착량 및 흡착 반응의 평형상수는 회귀직선으로부터 각각 0.105 및 1.649인 것으로 파악되었는데, 이의 결정계수는 0.9323으로 Freundlich model 식에 비해 낮은 것으로 나타났다. 따라서 불소 이온의 굴껍질에 대한 흡착은 monolayer를 형성하는 흡착 형태가 아닐 것으로 사료되었다.

Fig. 5는 온도의 변화가 흡착 반응에 의한 불소 이온의 제거율에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 검토한 결과이다. 25°C에서 55°C까지 반응 온도를 상승시킴에 따라 흡착 제거율은 74.4%에서 82.7%에 이르기까지 점차적으로 증가하는 것으로 나타났다.

앞에서 불소 이온의 초기 농도 변화에 의한 실험 결과 굴껍질에 의한 불소 이온의 흡착 양상이 2차 반응식을 따르는 것으로 파악되었는 바, 각 반응 온도에서 0~15분 범위에서의 불소 이온의 흡착량의 변화에 대한 결과를 2차 반응속도식에 적용하여 이를 회귀직선과 함께 Fig. 6에 제시하였다.

위의 결과를 살펴보면 온도가 상승함에 따라 회귀직선의 기울기가 점차 커지는 것으로 나타나고 있는데, 이는 온도 상승에 따른 흡착 반응 속도의 증가를 의미한다. 회귀직선의 기울기부터 산출한 반응속도상수와 실험 결과에 대한 회귀직선의 결정계수값을 Table 2에 제시하였는데, 이로부터 온도 증가시 반응 속도는 상승하며 2차 반응의 경향은 상대적으로 낮은 온도에서 더욱 강하게 나타남을 파악할 수 있었다.

굴껍질에 대한 불소 이온의 흡착 반응을 열역학적 측면에서 고찰하고자 하였다. 온도 (T)에 따른 평형상수 (K)의 변화와 관련된 van't Hoff 식은 다음 식 (2)와 같이 표현된다(Atkins, 1990).

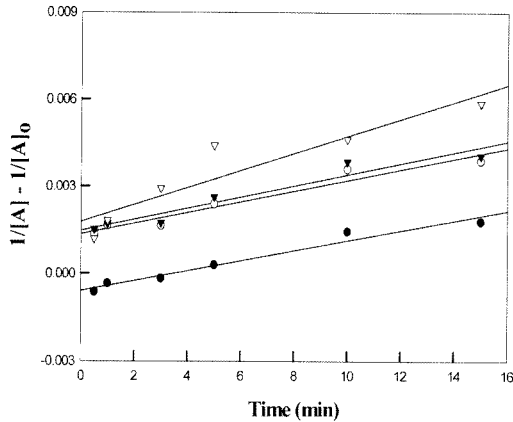


Fig. 6. Second order kinetics of the adsorption of F⁻ ion as a function of temperature: ● 25°C, ○ 35°C, ▼ 45°C, and ▽ 55°C.

Table 2. Rate constants and determination coefficients of regression line for second order adsorption reaction at different temperatures

Kinetics	Temperature (°C)	k (× 10 ⁻¹)	r ²
Second order	25	1.713	0.966
	35	1.859	0.947
	45	1.933	0.933
	55	2.959	0.868

$$d \ln K / d(1/T) = - \Delta H^\circ / R \quad (2)$$

여기서, ΔH°와 R은 각각 표준상태에서의 반응에 따른 enthalpy의 변화 및 기체상수를 나타낸다. 따라서 반응 온도의 역수 (1/T)의 변화에 따른 lnK의 변화를 파악함으로써 반응의 ΔH°를 도출할 수 있다. 또한, 이렇게 구해진 ΔH°와 ΔG° = -RT × lnK 및 ΔG° = ΔH° - TΔS°의 관계식으로부터 각 반응 온도에서의 ΔG°와 ΔS°를 계산할 수 있다.

Fig. 5의 평형 상태에서의 불소 이온의 흡착량에 의거하여 각 온도에서의 흡착 반응의 평형상수를 산정하였으며, 이를 이용하여 1/T의 변화에 따른 lnK의 변화 양상을 Fig. 7에 도시하였다. 그리고 이의 회귀직선의 기울기로부터 구한 ΔH°와 언급한 열역학적 관계식을 이용하여 산출한 불

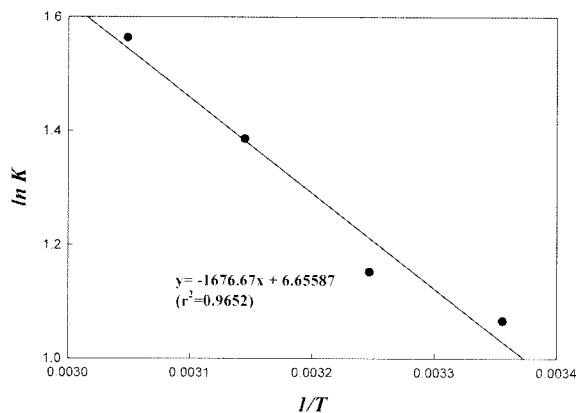


Fig. 7. Linear plot of lnK versus 1/T.

Table 3. Thermodynamic parameters for the adsorption reaction of F⁻ ion

T(°C)	K	ΔG°	ΔH°	ΔS°
25	2.906	-2.551	13.940	55.339
35	3.167	-3.104		55.338
45	4.000	-3.658		55.340
55	4.774	-4.211		55.338

(ΔG°, ΔH°; kJ mol⁻¹, ΔS°; J K⁻¹ mol⁻¹)

소 이온의 흡착 반응에 대한 ΔG° 및 ΔS°를 Table 3에 정리하여 나타내었다.

Table 3에서 제시된 바와 같이 본 연구에서 검토한 온도 범위에서 굴겉질에 대한 불소 이온의 흡착 반응의 ΔG°는 음의 값을 보였으며 그 절대값은 온도 상승에 따라 증가하는 것으로 파악되었다. 이는 흡착제에 대한 흡착질의 흡착 반응이 자발적인 경향을 가지고 있음을 의미하며 그 자발성은 온도가 높아짐에 따라 더욱 증대하는 것으로 해석할 수 있다. 또한 본 흡착 반응에 대한 ΔH°는 13.940 kJ mol⁻¹인 것으로 도출되었는 바, 이는 불소 이온의 평형 흡착량이 온도 상승에 따라 증가하는 것으로 관찰된 실험 결과를 열역학적 측면에서 입증하는 것이라 할 수 있다.

흡착 반응의 ΔS°가 양의 값을 보이는 이유는 불소 이온의 흡착에 따른 물분자와의 분리에 의거하는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 흡착 반응이 일어나기 전에는 수증에서 불소 이온의 강한 electronegativity에 의해 정전기적으로 안정하게 불소 이온과 결합되어 있던 물분자들이 흡착이 진행됨에 따라 불소 이온으로부터 분리됨으로써 그 mobility가 상승하게 되고, 이의 결과로 system 전체의 자유도가 높아짐에 의한 것으로 해석할 수 있다(최, 2003).

온도에 따른 흡착 반응의 반응속도상수의 변화에 의거하여 불소 이온의 흡착 시 요구되는 활성화 에너지를 도출하고자 하였다. 흡착 반응을 포함한 일반적인 물리화학적 반응에서 활성화 에너지란 반응이 진행되기 위해 반응물이 활성 상태로 전환되는 과정에서 필요한 에너지를 의미한다.

반응속도상수(k)와 온도(T)와의 관계는 일반적으로 다음의 Arrhenius 식으로 나타낼 수 있다(Atkins, 1990).

$$k = A \times \exp(-E_a/RT) \quad (3)$$

여기서, A와 E_a는 각각 pre-exponential factor 및 반응에 필요한 활성화 에너지를 의미한다. 식 (3)의 양변을 자연로그를 취해 전환하면 다음의 식 (4)를 얻을 수 있다.

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad (4)$$

Table 2에 제시된 결과를 바탕으로 1/T의 변화에 대한 lnk의 변화 양상을 Fig. 8에 나타내었다. 그래프에서 회귀직선의 기울기 및 y 축 절편은 각각 식 (4)에서의 -E_a/R와 lnA이며, 따라서 불소 이온의 흡착 반응에 대한 활성화 에너지는 13.589 kJ/mole, 그리고 Arrhenius 식에서의 pre-exponential factor는 0.015의 값을 가지는 것으로 파악되었다.

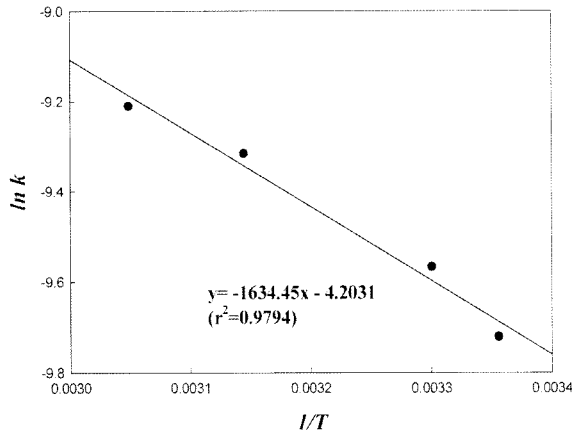


Fig. 8. Linear plot of lnk versus 1/T.

본 연구에서는 폐기되는 굴껍질을 불소 이온에 대한 흡착제로 활용하는 방안과 관련하여 불소 이온의 흡착 반응에 대한 기초적 특성을 검토하였으며 이는 추후 실제 공정의 설계 및 운영에 있어 의미있는 자료로 활용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결론

흡착제로 적용된 굴껍질의 무기질 성분은 대부분 Ca로 이루어져 있었으며 이와 함께 소량의 Na, Si, Mg, Al, 그리고 Fe 등이 함유되어 있는 것을 파악되었다. 또한 굴껍질에는 약 0.86 wt.%의 S가 함유되어 있었으며 흡착제로 사용된 굴껍질의 비표면적은 약 5.535 m²/g인 것으로 조사되었다.

흡착제에 대한 불소 이온의 흡착 반응은 흡착질의 초기 농도가 증가함에 따라 초기 농도 대비 평형 흡착율은 감소하였으나 그 흡착량은 상승하는 것으로 나타났다.

불소 이온의 흡착 반응은 속도론적 관점에서 전반적으로 2차 반응의 경향을 보이며, 흡착질의 초기 농도가 증가할수록 속도상수는 감소하는 것으로 조사되었다. 또한 불소 이온의 평형 흡착 형태는 Freundlich model 식에 잘 부합되는 것으로 파악되었다.

불소 이온의 흡착율은 흡착 반응의 온도가 상승함에 따라 증대되었으며 반응속도상수 역시 증가하는 것으로 관찰되었다. 표준상태에서의 불소 이온의 흡착 반응에 따른 ΔH°는 13.940 kJ mol⁻¹인 것으로 산출되었으며 온도 상승에 따라 흡착 반응의 ΔG°는 더 큰 음의 값을 보이는 것으로 조사되었다. 또한 실험 조건에서 흡착 반응의 ΔS°는 양의 값을 가지는 것으로 파악되었으며 Arrhenius 식에 의거하여

도출된 불소 이온의 흡착 반응에 대한 활성화 에너지는 약 13.589 kJ/mole인 것으로 고찰되었다.

참고문헌

김영임, 칼슘 침전법에 의한 불소 및 인산 폐수 처리에 관한 연구, 이화여자대학교 석사학위논문 (2003).
 최정윤, 수중 환경에서 황과 구리 이온간의 침전 및 흡착 반응성에 관한 연구, 이화여자대학교 석사학위논문 (2003).
 Atkins, P. W., *Physical Chemistry*, Freeman, New York, pp. 219-220, 792-793 (1990).
 Benefield, L. D., Judkins, J. F. and Weand, B. L., *Process Chemistry for Water and Wastewater Treatment*, Prentice-Hall inc. (1982).
 Bhargava, D. S. and Killela, D. J., Fluoride Adsorption on Fishbone Charcoal through a Moving Media Adsorber, *Water Research*, **26**, pp. 781-788 (1992).
 Cengeloğlu, Y., Kir, E. and Ersöz, M., Removal of Fluoride from Aqueous Solution by using Red Mud, *Separation and Purification Technology*, **28**, pp. 81-86 (2002).
 Chaturvedi, A. K., Yadava, K. P., Pathak, K. C. and Singh, V. N., Defluoridation of Water by Adsorption on Fly Ash, *Water, Air and Soil pollution*, **49**, pp. 51-61 (1990).
 Kim, J. W., Shin, S. H., Song, H. W. and Kim, D. S., Application of Rare Earth Compounds for the Treatment of Phosphate and Fluoride in Wastewater, *Journal of Korean Society of Environmental Engineers*, **22**(16), pp. 1127-1137 (2000).
 Lai, Y. D. and Liu, J. C., Fluoride Removal from Water with Spent Catalyst, *Separation Science and Technology*, **31**, pp. 2791-2803 (1996).
 Mayadevi, S., Adsorbents for the Removal of Fluoride from Water, *Industry Chemical Engineering Section A*, **38**, pp. 155-157 (1996).
 Moon, J. I., Choi, S. M., Lim, Y. S., Sung, N. C., Kim, C. and Kwak, Y. K., The Study on the Dewaterability Improvement of Water Treatment Sludge using Powdered Waste Oyster Shells, *Korea Journal of Environmental Health and Society*, **27**(2), pp. 17-21 (2001).
 Simurali, M., Pragathi, A. and Karthikeyan, J., A Study on Removal of Fluorides from Drinking Water by Adsorption onto Low-cost Materials, *Environmental Pollution*, **99**(2), pp. 285-289 (1998).
 Sparks, D. L., *Environmental soil chemistry*, Academic press, New York, pp. 42-43 (1995).
 Wang, R., Li, H., Na, P. and Wang, Y., Study of a New Adsorbent for Fluoride Removal from Waters, *Water Quality Research Journal of Canada*, **30**, pp. 81-88 (1995).