

# 인 제거를 위한 코팅 발포질석 적용 가능성 연구

## A Study for the Removal of Phosphorus Using Coated Exfoliated Vermiculite

김 석 구<sup>1)</sup> · 이 태 윤<sup>†</sup>

Seogku Kim · Taeyoon Lee

Received: June 29<sup>th</sup>, 2014; Revised: July 14<sup>th</sup>, 2014; Accepted: September 15<sup>th</sup>, 2014

**ABSTRACT :** In this study, exfoliated vermiculite (EV) coated with glycerol was tested for its ability to remove phosphorus in aqueous solution. The glycerol modified vermiculite (GS) was prepared with EV/glycerol ratio of 1/4 where glycerol contained 4 mol% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and heated until designated temperature. GS heated at 380 °C showed that the specific surface area was 53.1 m<sup>2</sup>/g and mass loss due to oxidation of carbon was maximum from TGA analysis. Removal of phosphorus using GS heated at 380 °C was well explained by Langmuir isotherm model and maximum sorption capacity of 714.3 mg/kg is comparable or greater than those of other clay originated sorbents for phosphorus.

**Keywords :** Exfoliated vermiculite, Glycerol, Phosphorus, Adsorption, Maximum sorption capacity

**요 지 :** 본 연구에서는 발포질석을 글리세롤로 코팅하여 인에 대한 흡착력을 높인 발포질석 흡착제 제조 및 인 제거능력을 평가하였다. 발포질석과 4 mol%의 황산을 포함한 글리세롤을 1:4 비율로 혼합 후 380, 580, 780 °C로 가열하여 다공성 탄소층을 발포질석 표면에 부착하였다. 380 °C로 가열한 질석의 경우 비표면적인 53.1 m<sup>2</sup>/g을 나타내었으며, TGA 분석을 통해 탄소성분의 산화로 인한 질량손실이 가장 큰 것으로 분석되었다. 380 °C로 제조된 코팅 발포질석을 이용한 수용액 속의 인 제거를 흡착모델에 적용해보니 Langmuir 모델에 더 적합하며 여기로부터 구한 최대제거량은 714.3 mg/kg으로 기존 점토광물을 이용한 인 흡착연구결과보다 더 흡착용량이 뛰어난 것을 알 수 있었다.

**주요어 :** 발포질석, 글리세롤, 인, 흡착, 최대흡착용량

## 1. 서 론

하천 및 호소에 과잉의 인이 유입되면 부영양화가 발생되기 쉬우며 이로 인해 조류의 성장 촉진 및 과잉 번식이 일어나게 된다. 부영양화로 인한 조류의 번식은 투명도가 저하되며 수중으로의 햇빛이 차단되어 용존산소량이 감소하며 이취미의 발생으로 수질악화와 수생태 파괴와 같은 환경문제가 야기된다(Shin et al., 2011). 그러므로 인을 제거하기 위하여 물리적, 화학적, 생물학적 제거 기술들이 다양하게 개발되어 왔다. 미생물을 이용하는 생물학적 처리 외에도 화학적, 물리적으로 인을 제거하기 위한 방법으로 이온교환, 침전, 정밀여과, 초미세여과, 나노여과, 역삼투 등이 있다. 그러나 이러한 방법은 완전히 제거가 되지 않고, 많은 시약과 에너지, 비용이 필요하며 독성의 슬러지나 다른 부산물을 발생시킨다는 단점을 지니고 있다(Lee & Yim, 2011; Yaghi & Hartikainen, 2013).

최근에는 저비용으로 여러 공정에서 발생하는 산업 부산

물 또는 천연광물을 이용한 인 제거 공정 등 다양한 방식의 인 제거 공정에 관한 연구가 진행되어져 왔으며 이로 인해 물리 화학적 처리의 장점인 인 제거의 안정성을 얻을 수 있다. 또한 현재에도 다양한 연구를 통해 인 제거 처리제로 활용가능한 물질의 발굴에 많은 연구가 진행되고 있는 실정이다(Lee & Yim, 2011). 이 중 질석은 높은 양이온 교환능력과 비표면적을 지니고 있으며 층상 구조이다. 반면 짧은 시간동안 높은 열에 가열하면 층에 대략 수직 방향으로 열적 박리가 일어나는데 이는 열에 의한 층간 물 분자의 폭발적 방출 때문이다. 이로 인해 원래 질석 크기의 3~20배 정도 팽창되어 많은 공극 구조를 지니게 되고 물에 뜰 수 있게 된다(Machado et al., 2006; Huo et al., 2012). 이러한 특성으로 팽창질석은 도로 강우 유출수 필터 흡착제 또는 저렴한 천연 흡착제로써 적용이 가능하다고 할 수 있다. 질석표면에서 금속이온과 영구 음전하 사이의 상호작용에 의한 양이온 교환능력과 점토입자 표면에서 Si-O와 Al-O 그룹에 의한 내부권

1) Department of Environmental Engineering, Korea Institute of Construction Technology

† Department of Environmental Engineering, Pukyong National University (Corresponding Author : badger74w@pknu.ac.kr)

착물의 형성을 통해 중금속을 흡착하는 것으로 알려져 있다 (Lee, 2009; Medeiros et al., 2009; Marcos & Rodríguez, 2014).

질석과 같은 자성의 물질들은 수중이나 대기 중의 오염 물질을 흡수하는데 이용되며, 다공성 탄소재료를 제조하기 위하여 활성화 처리를 한다. Medeiros et al.(2009)은 바이오 디젤 공정의 산업 부산물인 글리세롤을 이용한 중합과 탄화는 경제적이며 글리세롤은 산이나 염기 촉매의 존재로 원재료 표면에 결합하여 폴리글리세롤 층이 형성되어 이를 탄화 과정을 거치면 다공성 탄소층이 만들어 진다고 보고하였다.

본 연구에서는 이러한 특징들을 적용하여 글리세롤을 이용하여 발포질석을 온도별로 탄화시켰으며 온도에 따른 실험재료의 특성을 분석하여 인 흡착 제거 양상을 살펴보았다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1 흡착제

실험에 사용된 발포질석(EV)은 중국산으로 포항에서 구입하였으며 원석의 약 15배 발포되었다.

이번 연구에서는 흡착제는 Medeiros et al.(2009)의 방법을 수정하여 준비하였다. 먼저 500 mL의 비이커에 글리세롤 용액과 발포질석 24 g을 4:1이 되도록 혼합하였으며 여기서 글리세롤 용액은 4 mol%의 황산을 포함하고 있다. 글리세롤/황산 용액과 발포질석을 혼합한 것을 전기로(CT-DMF 1, CORETECH, Korea)를 이용하여 380 °C(GS380), 580 °C(GS580), 780 °C(GS780)에서 각각 열처리하였으며, 이때 지정온도에 도달하면 바로 가열을 종료하여 상온이 될 때까지 식혔다. 가열이 종료되면 pH가 7~8이 되도록 증류수로 여러 번 세척한 후 80 °C에서 24시간 건조시켰다.

흡착제의 표면특성은 SEM(S-2700, HITACHI, Japan)을 사용하여 코팅된 발포질석의 표면을 관찰하였으며, 흡착제의 비표면적은 BET 측정(Antosorb-1, Quantachome, USA)을 통해 측정하였다. XRD(X'Pert-MPD System, PHILIPS, Netherlands)는 흡착제의 결정구조를 알아보기 위해 실행되었으며 30 mA, 40 kV, CuK $\alpha$  radiation( $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$ )을 이용하여 분석하였다. 흡착제에 코팅된 탄소층에 대한 특성은 열 중량 분석(TGA 7, Perkin Elmer, U.S.A)을 이용하여 실시하였다.

### 2.2 실험방법

세 가지 온도에서 열처리한 글리세롤 코팅 발포질석의 시간에 따른 인 흡착실험을 수행한 후 평형 흡착실험을 수행하였다. 실험결과를 바탕으로 380 °C에서 열처리한 코팅 발포

질석을 이용하여 초기 인 농도에 따른 흡착실험과 흡착제의 주입량에 따른 흡착실험을 각각 수행하였다. 이때 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 0.439 g을 1 L의 둥근 플라스크에 증류수로 녹여 표선을 맞추어 100 mg PO<sub>4</sub>-P/L의 인산염인 표준용액을 제조한 후 이 용액을 증류수로 희석하여 실험에 사용하였다. 이때 실험용액의 초기 pH는 6.8~7.2이며 실험은 25 °C에서 실시하였다.

온도별 코팅 발포질석에 대해 인 제거양상을 알아보기 위해 발포질석과 열처리한 글리세롤 코팅 발포질석의 양은 각각 2 g으로 하고 KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>를 이용하여 20.1 mg/L의 인 용액을 각각 40 mL씩 넣은 후 0.5, 2, 5, 10, 24시간 마다 농도를 측정하였다. 이때 여액의 인 농도는 420 nm 파장에서 DR900 칼로리미터(HACH, USA)를 이용하여 몰리브도바나데이트(molybdovanadate) 방법으로 측정하였다. 모든 시료는 채취 후 0.45  $\mu\text{m}$ 의 membrane filter로 여과하였으며 측정할 때마다 증류수로 바탕 값을 보정하였다.

온도별 코팅 발포질석의 인 흡착반응을 Eq. (1)의 유사 1차 동력학적 모델(the pseudo-first-order kinetic model)과 Eq. (2)의 유사 2차 동력학적 모델(the pseudo-second-order kinetic model)에 적용하여 속도론 적으로 살펴보았다(Yang et al., 2013).

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t \quad (1)$$

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

여기서  $q_e$ 와  $q_t$ 는 각각 평형상태와 t 시간에서 흡착된 인의 양(mg/g)이며,  $k_1$ 은 유사 1차 반응 속도상수(1/min),  $k_2$ 은 유사 2차 반응 속도상수(g/mg·min)이다.

온도별 코팅 발포질석의 흡착 평형실험을 위해 코팅된 질석의 양을 2 g으로 하고 각각 5.1, 10.2, 20.4, 30.0, 40.3 mg/L의 인 용액 40 mL를 이용하여 24시간 반응한 후 흡착량을 분석하였다. 실험에서 얻은 결과는 Eq. (3)의 Linear isotherm model, Eq. (4)의 Freundlich isotherm model과 Eq. (5)의 Langmuir isotherm model에 적용하여 각각의 상수를 얻을 수 있었다.

$$q_e = K_p C_e \quad (3)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (4)$$

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m} + \frac{1}{bQ_m} \frac{1}{C_e} \quad (5)$$

여기서  $q_e$ 는 흡착제에 흡착된 인의 농도(mg/kg),  $C_e$ 는 평형 인 농도(mg/L),  $K_p$ (L/kg)은 Linear의 분배계수를 나타내

고  $K_f((\text{mg/kg})/(\text{mg/L})^{1/n})$ 와  $1/n$ 은 Freundlich의 상수이다. 높은  $K_f$ 의 값은 흡착제에 높은 친화도를 나타내며  $n$ 의 값이 1~10일 때 흡착에 호의적이라 할 수 있다. 또한  $b$ 은 결합 에너지와 관계된 Langmuir 흡착상수(L/mg)이며  $Q_m$ 은 단위 질량의 흡착제 당 인의 최대 흡착량(mg/kg)을 나타낸다. Langmuir 모델의 파라미터인  $Q_m$ 과  $b$ 는  $(1/q_e)/(1/C_e)$ 을 그래프로 나타내어 구할 수 있다. 또한 Freundlich 모델의 파라미터는  $\log q_e/\log C_e$ 를 그래프로 나타내어 구할 수 있다.

앞선 실험에서의 결과를 바탕으로 인 흡착에 가장 효과적인 흡착제를 선정하였다. 먼저 인 농도에 따른 제거양상을 알아보기 위해 흡착제의 양을 2 g으로 하여 5.2, 10.6, 15.4, 20.4 mg/L의 각각 다른 초기농도 40 mL를 이용하여 시간에 따라 인 제거 양상을 알아보았으며 흡착제의 주입량에 따른 흡착 실험은 초기 인 농도를 20.1 mg/L로 하여 1, 2, 3, 4 g으로

주입량을 변화시켜 시간에 따른 인 제거 양상을 살펴보았다.

### 3. 실험 결과 및 토론

#### 3.1 대상 시료의 물질 특성

##### 3.1.1 BET, SEM, XRD 분석

흡착제의 비표면적을 알아보기 위해 BET 법에 따라 측정하였다. EV는 19.6 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내며 GS380은 53.1 m<sup>2</sup>/g, GS580은 58.6 m<sup>2</sup>/g, GS780은 43.1 m<sup>2</sup>/g의 값을 나타내었다. EV의 비표면적에 비해 코팅 발포질석은 각각 2.7, 3.0, 2.2배 증가하였고 GS780은 가장 작은 값을 나타내며 GS380과 GS580은 큰 차이를 보이지 않았다.

Fig. 1은 SEM 분석결과를 나타내었다. (a)는 발포질석의

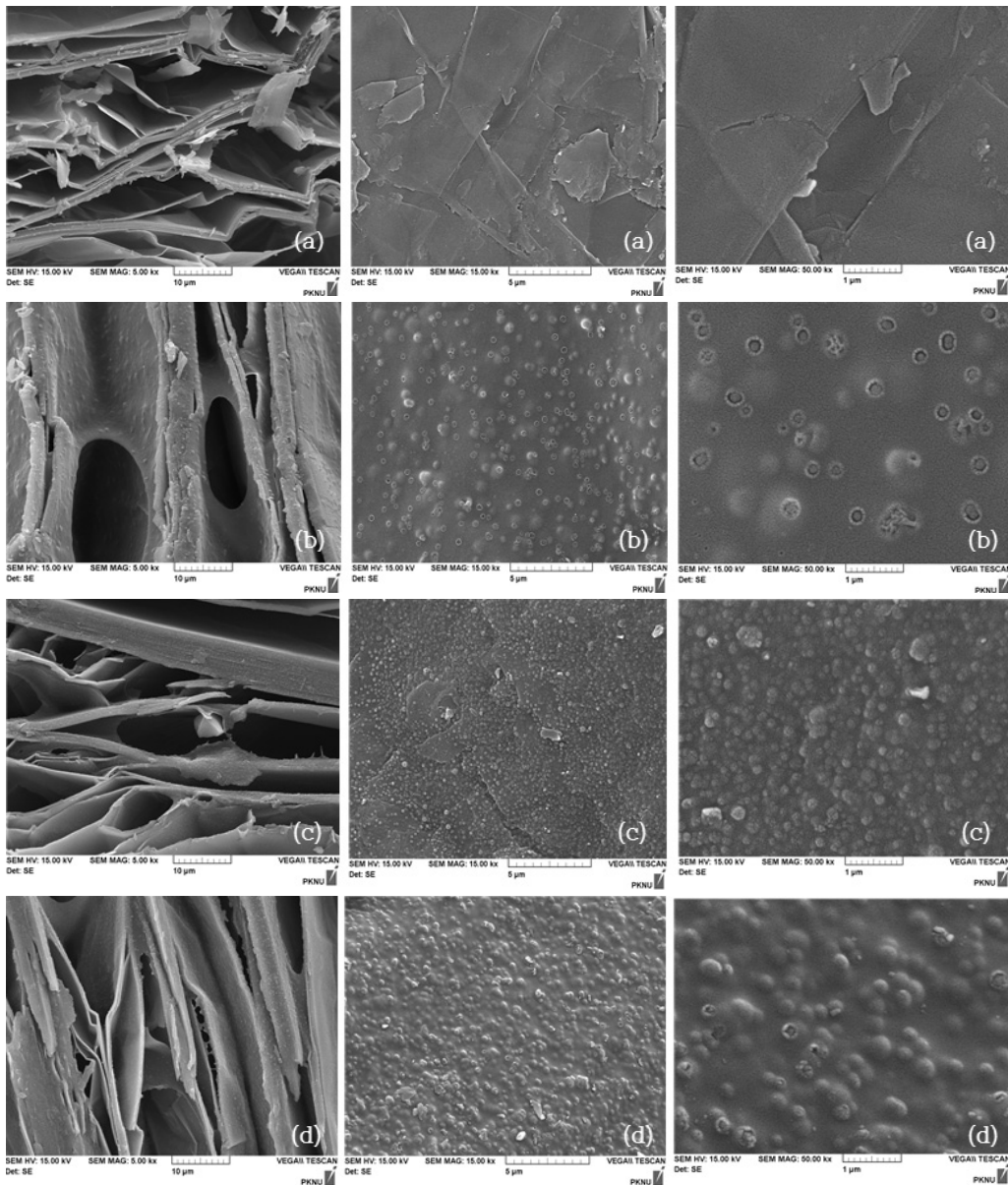


Fig. 1. SEM images of (a) EV, (b) GS380, (c) GS580 and (d) GS780

표면을 나타내고 있으며 표면이 매끄럽고 엽상의 형태를 보였다. (b), (c), (d)는 글리세롤 코팅 질석의 표면을 나타낸 것으로 가열 온도가 높아질수록 표면에 변형이 일어나는 것을 알 수 있었다.

Fig. 2는 X-선 회절 분석 결과를 도시한 것으로 모두 대략  $2\theta=7.5^\circ, 27^\circ$ 일 때 가장 피크가 높은 것을 확인할 수 있었다. 하지만 GS380과 GS580은 EV보다 반사강도가 감소하며 GS380에서 가장 많이 감소하였다. 일반적으로 흡착제 재료를 수정 후에 반사 강도가 감소하며 작은 반사 강도는 탄소층 때문에 사라질 수도 있다고 보고 하였다(Medeiros et al., 2009). 하지만 GS780은 EV보다 반사강도가 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 가열 온도가 높아질수록 결정성이 좋아 지지만 가열하면서 질석의 원래 구조를 변화시키지는 않는 것으로 판단되었다. Arias et al.(2006)은 발포질석의 XRD 분석 결과  $2\theta = 25.8^\circ$ 에서 가장 높은 피크를 가진다고 보고 하였고, Machado et al.(2006)은 발포질석의 XRD 분석 결과  $2\theta=9^\circ, 25^\circ$ 에서 높은 피크를 나타낸다고 하였는데 이는 본 연구에서의 분석 결과와 큰 차이를 보이지 않았다.

### 3.1.2 TGA 분석

EV와 GS380, GS580, GS780의 TGA 곡선을 Fig. 3에 나타내었다. Medeiros et al.(2009)은  $450^\circ\text{C}$ 까지의 중량 감소는 폴리머 분해에 의해서 일어나고  $450\sim 620^\circ\text{C}$ 까지는 탄소 산화,  $620\sim 800^\circ\text{C}$ 는 발포질석의 중량 감소에 의한 것이라고 보고하였다. 본 연구에서는 EV는 수분증발에 의해 중량이  $100^\circ\text{C}$ 까지 급격한 감소를 보이다가  $200^\circ\text{C}$ 까지 서서히 감소하여 그 이후 중량변화는 거의 없었다. GS380은 폴리글리세롤의 분해와 산화 때문에  $350^\circ\text{C}$  부근까지 서서히 감소를 보이다가 탄소 산화에 의해서  $600^\circ\text{C}$ 까지 급격히 감소하

고 GS580은  $470\sim 570^\circ\text{C}$ , GS780은  $540\sim 600^\circ\text{C}$ 까지 급격한 감소를 보였다. 따라서 탄소산화에 의한 중량 감소는 GS380이 가장 크기 때문에 탄소함량이 가장 크다고 추정할 수 있으며 GS580보다 약 1.5배 큰 것으로 보인다.

### 3.2 인 흡착 능력

초기 인 농도를  $20.4\text{ mg/L}$ 로 하여 온도별 코팅 발포질석에 대해 시간에 따른 인 제거양상을 Fig. 4(a)에 나타내었다. 흡착율은 GS380은 50.49 %를 나타내며 GS580은 40.69 %, GS780은 16.67 %로 GS380이 인 흡착에 효과적이라 할 수 있다. 발포질석의 경우 초기 인 농도를  $20\text{ mg/L}$ 로 하여 실험을 진행하였을 때 인을 제거하지 못하는 것은 확인할 수 있었다. 또한 유사 1차 동력학적 모델과 2차 동력학적 모델을 적용하여 Fig. 4(b)와 Fig. 4(c)에 나타내었으며 변수값을 Table 1에 나타내었다. 대체적으로 유사 1차 동력학적 모델보다는 유사 2차 동력학적 모델의  $q_e$ 값이 더 크게 나타났으며 모델에 대한 일치도를 나타내는 상관계수( $R^2$ )를 비교하면 유사 1차 동력학적 모델의 0.9153~0.9523보다 유사 2차 동력학적 모델의 0.9624~0.9932가 크다. 따라서 GS380, GS580, GS780의 인에 대한 흡착 반응은 유사 2차 동력학적 모델을 상대적으로 더 잘 따른다고 판단할 수 있다. Lee et al.(2012)에서는 유사 1차 동력학적 모델이 고체와 액체 사이의 가역반응을 나타내며 유사 2차 동력학적 모델에 적용이 잘 되는 경우 표면이 불균질한 흡착제의 화학적 흡착 메커니즘을 따르는 것이라 보고되었다. 본 연구에서의 흡착제는 화학적 메커니즘에 의하여 인 흡착이 이루어진다고 판단할 수 있다. 유사 2차 동력학적 모델에서는 GS380일 때  $q_e$ 는  $0.200\text{ mg/g}$ , GS580에서는  $q_e$ 는  $0.171\text{ mg/g}$ , GS780

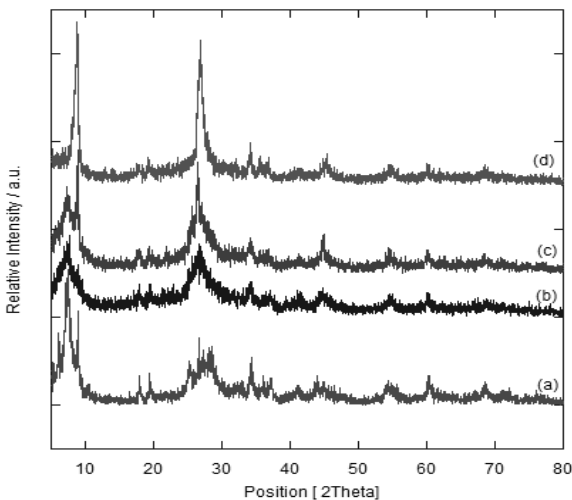


Fig. 2. XRD patterns of (a) EV, (b) GS380, (c) GS580 and (d) GS780

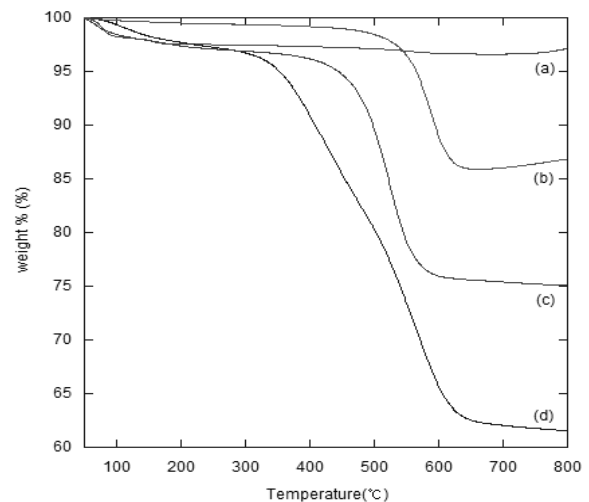


Fig. 3. TGA curves in the air of (a) EV, (b) GS780, (c) GS580 and (d) GS380

에서  $q_e$ 는 0.070 mg/g으로 GS380의 경우  $q_e$ 값이 가장 높은 것으로 나타났으며 속도상수 값을 비교하면 GS380일 때  $k_2$ 는 0.049 g/mg·min, GS580에서는  $k_2$ 는 0.047 g/mg·min, GS780

에서  $k_2$ 는 0.157 g/mg·min이므로 인의 흡착반응은 GS380이 GS580과 GS780보다 평형흡착량이 크고 반응속도가 빠르다.

Fig. 5는 온도별 코팅 발포질석을 이용하여 24시간 동안

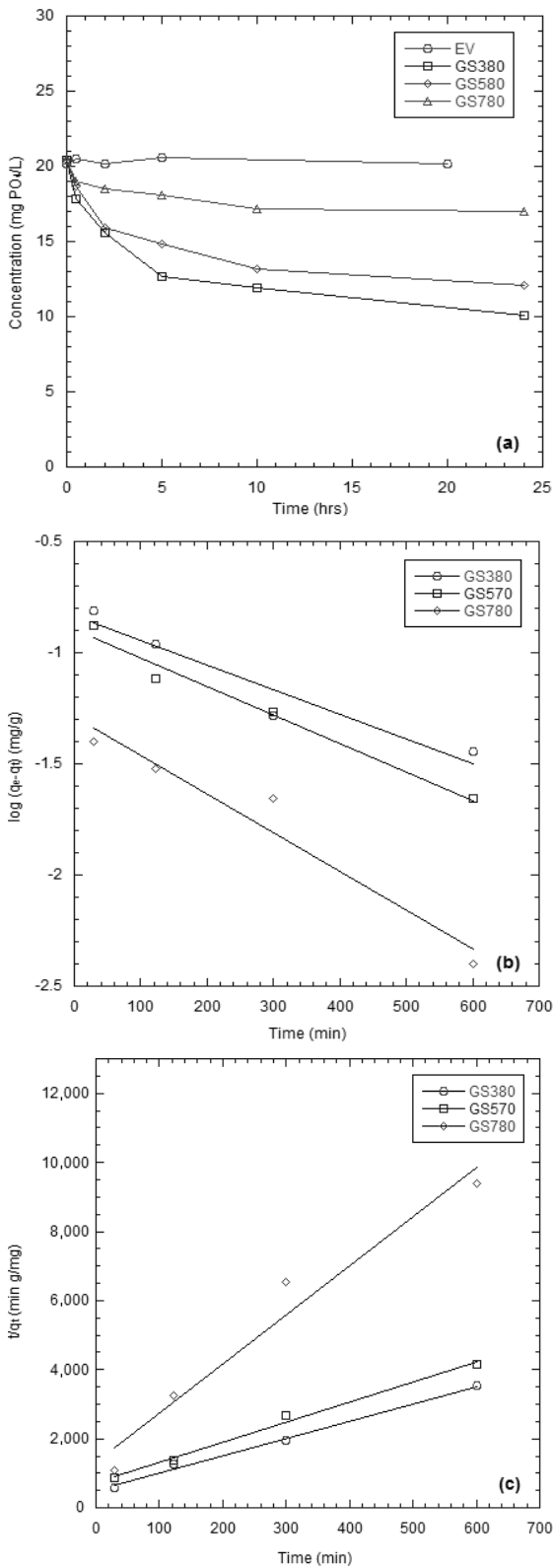


Fig. 4. (a) Adsorption behavior phosphorus of GS380, GS580, GS780 according to the time; (b) the curves of the pseudo-first-order kinetic model; (c) the curves of the pseudo-second-order kinetic model

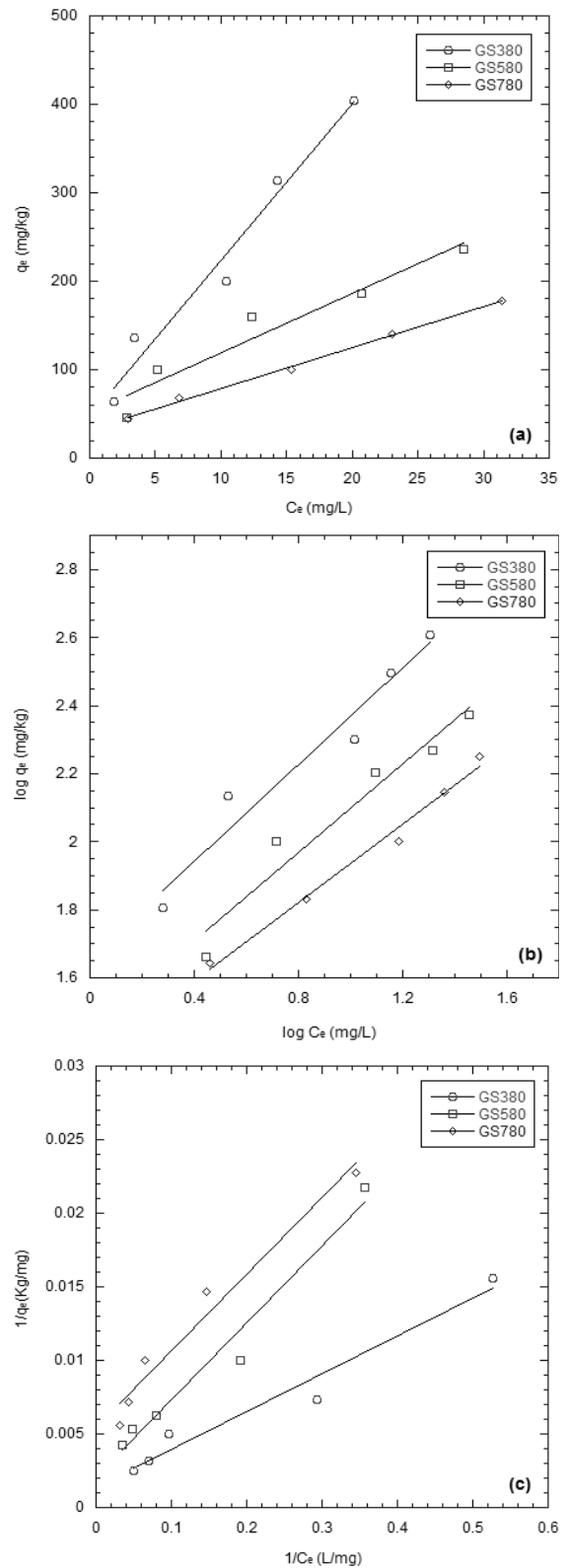


Fig. 5. The curves of (a) Linear isotherm model; (b) Freundlich isotherm model; (c) Langmuir isotherm model

인 흡착 실험을 한 후 Linear, Freundlich와 Langmuir 흡착 등온선에 적용하여 나타내었으며 Table 2는 각각의 상수값들을 나타내었다. Langmuir model은 흡착질이 흡착제의 표면에 있는 한정된 수의 흡착부위에 단분자층 형성을 입증하는데 사용되었으며 Freundlich model은 흡착제의 표면이 불균일한 표면에너지에 가진다고 추정하였다(Lee, 2012). 모델에 대한 일치도를 비교하면 Langmuir model( $R^2 = 0.9613 \sim 0.9697$ )과 Freundlich model( $R^2 = 0.9464 \sim 0.987$ )이 Linear model( $R^2 = 0.8618 \sim 0.9329$ )보다 상대적으로 더 적합하다고 판단된다.

Freundlich model에서  $n$ 은 흡착밀도의 변화를 나타내는 지표이고 선형의 정도를 나타낸다. 또한  $n > 1$ 의 경우 흡착이 잘 일어난다고 할 수 있다(Rout et al., 2014). GS380, GS580, GS780의 경우  $n$ 이 1보다 크므로 흡착에 용이하다고 할 수 있다. 또한 Langmuir model에서 추정된 단층 최대 흡착 능력( $Q_m$ )은 GS380은 714.3 mg/kg, GS580은 476.2 mg/kg, GS780은 181.8 mg/kg으로 나타났으며 인 흡착 반응에 GS380이 가장 효과적이라고 할 수 있다. GS380과 GS580의 비표면적은 큰 차이를 보이지 않지만 TGA 분석결과 중 탄소산화에 의한 중량감소가 GS380이 GS580보다 훨씬 더 크기 때문에 이와 같은 결과가 인 흡착 반응에 영향을 끼쳤다고 판단된다. Yaghi & Hartikainen(2013)에서 알루미늄과 철산화물로 코팅한 팽창점토골재의 인 흡착 반응 결과를 Langmuir model에 적용하여  $Q_m$ 은 각각 220.4 mg/kg과 227.6 mg/kg으로 보고하였으며 Rout et al.(2014)은 고품폐기물로 탄 패티를 이용하여 인 흡착 실험을 한 결과  $Q_m$ 은 각각 410 mg/kg으로 나타냈다. 또한 Karimaian et al.(2013)은 부석과 수정된 부석 흡착제의  $Q_m$ 이 11,880 mg/kg과 17,710 mg/kg으로 보고하였다. 본 연구에서의 GS380은 코팅된 팽창점토골재

와 탄 패티보다  $Q_m$ 의 값이 컸으며 부석보다는 값이 작았다.

위 실험의 결과를 바탕으로 최적온도로 가열된 코팅 발포질석을 GS380으로 정하여 초기 인 농도에 따른 인 제거 실험의 결과를 Fig. 6(a)에 나타내었다. 초기 인 농도가 5.2, 10.6, 15.4, 20.4 mg/L일 때 실험 시작 24시간 후의 흡착률이 각각 61.54, 57.55, 52.60, 50.49 %로 초기 인 농도가 낮을수록 흡착률이 큰 것을 확인할 수 있다. 또한 초기 농도에 따라 시간에 따른 인 제거량을 유사 1차 동력학적 모델과 2차 동력학적 모델을 적용하여 Fig. 6(b)와 Fig. 6(c)에 나타내었으며 Table 3은 변수값을 나타내었다. 상관계수( $R^2$ )를 비교하면 유사 1차 동력학적 모델과 유사 2차 동력학적 모델이 큰 차이를 보이지 않지만 상대적으로 유사 1차 동력학적 모델이 더 잘 부합한다. 유사 1차 동력학적 모델에서 인의 초기 농도가 5.2 mg/L일 때  $q_e$ 는 0.062 mg/g이고, 초기 농도가 20.1 mg/L에서  $q_e$ 는 0.137 mg/g으로 초기 농도가 증가할수록  $q_e$  값도 증가하였다. 또한 속도상수( $k_1$ )는 초기 농도가 5.2 mg/L일 때  $k_1$ 는 0.0015 1/min이고, 초기 농도가 20.1 mg/L에서  $k_1$ 는 0.001 1/min으로 초기 농도가 증가할수록  $k_1$ 은 감소하는 것으로 나타났다. Karimaian et al.(2013)에 의하면 속도 상수의 감소는 표면 부분에서보다 흡착제 내부로 인의 침입이 천천히 일어난다고 나타내었다.

인 초기 농도가 20 mg/L일 때 GS380의 주입량에 따른 인의 제거 양상을 Fig. 7(a)에 나타내었다. 사용된 질석의 양이 1 g일 때 흡착률은 24.38 %, 4 g으로 질석 양을 증가할 때 흡착률도 58.21 %로 증가하였으며 사용된 질석의 양이 증가할수록 흡착률이 높아지는 것을 볼 수 있다. 또한 흡착제 주입량에 따라 시간에 따른 인 제거량을 유사 1차 동력학적 모델과 2차 동력학적 모델을 이용하여 얻은 변수값을 Table 4에 나타내었다. 상관계수( $R^2$ )를 비교하면 유사 1차

Table 1. The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of GS380, GS580, GS780

Adsorbents	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
GS380	0.206	0.147	0.0011	0.9207	0.200	0.049	0.9926
GS580	0.166	0.128	0.0013	0.9762	0.171	0.047	0.9923
GS780	0.068	0.052	0.0017	0.9481	0.070	0.157	0.9603

Table 2. Isotherm model parameters for adsorption of phosphorus on GS380, GS580, GS780

	Linear model		Freundlich model			Langmuir model		
	$K_p$ (L/kg)	$R^2$	$K_f$ ((mg/kg)/(mg/L) <sup>1/n</sup> )	$n$	$R^2$	$Q_m$ (mg/kg)	$b$ (L/mg)	$R^2$
GS380	20.9	0.9248	45.7	1.41	0.9519	714.3	0.0545	0.9613
GS580	6.7	0.9329	27.9	1.53	0.9464	476.2	0.0402	0.9697
GS780	6.1	0.8618	22.9	1.74	0.987	181.8	0.1056	0.9637

동력학적 모델이 0.8355~0.9935, 유사 2차 동력학적 모델이 0.8851~0.9926으로 거의 큰 차이는 보이지 않지만, 유사 1차 동력학적 모델이 유사 2차 동력학적 모델보다 상대적으로

로 더 잘 부합하는 것으로 판단된다. 유사 1차 동력학적 모델에서 주입량이 1 g(25 g/L)일 때  $q_e$ 는 0.142 mg/g이고 주입량이 4 g(100 g/L)에서는  $q_e$ 는 0.082 mg/g으로 감소함을

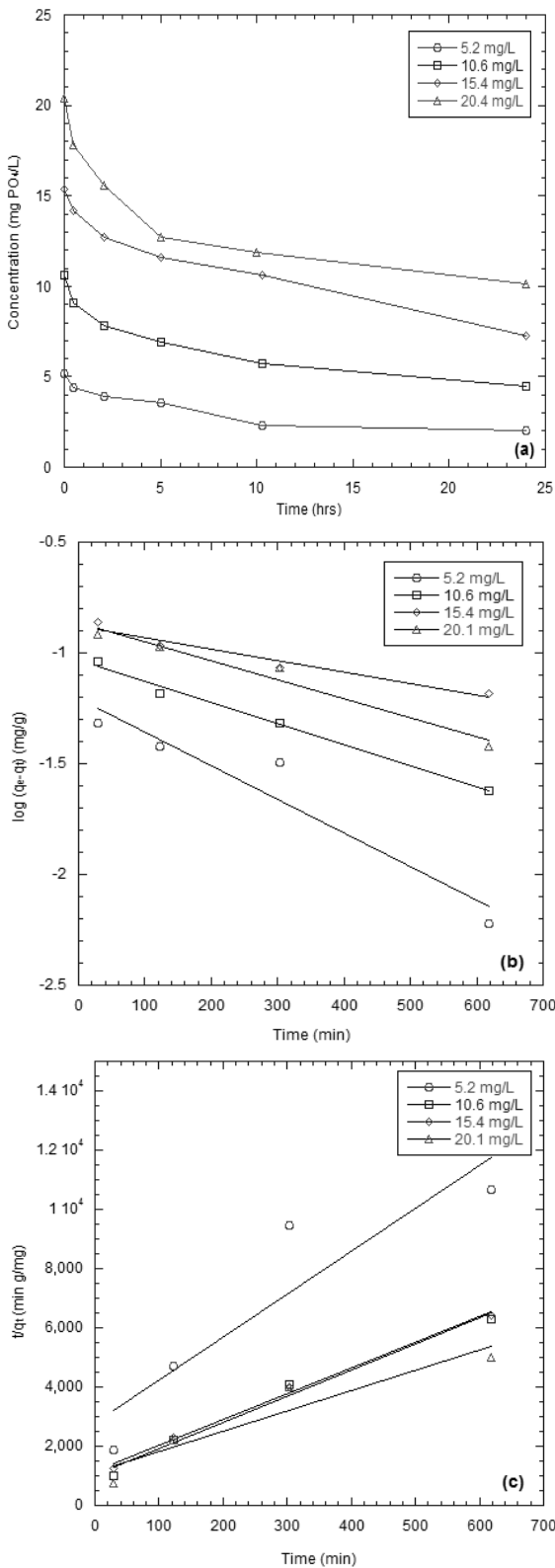


Fig. 6. (a) Adsorption behavior of phosphorus onto the GS380 at different initial concentration; (b) the curves of the pseudo-first-order kinetic model; (c) the curves of the pseudo-second-order kinetic model

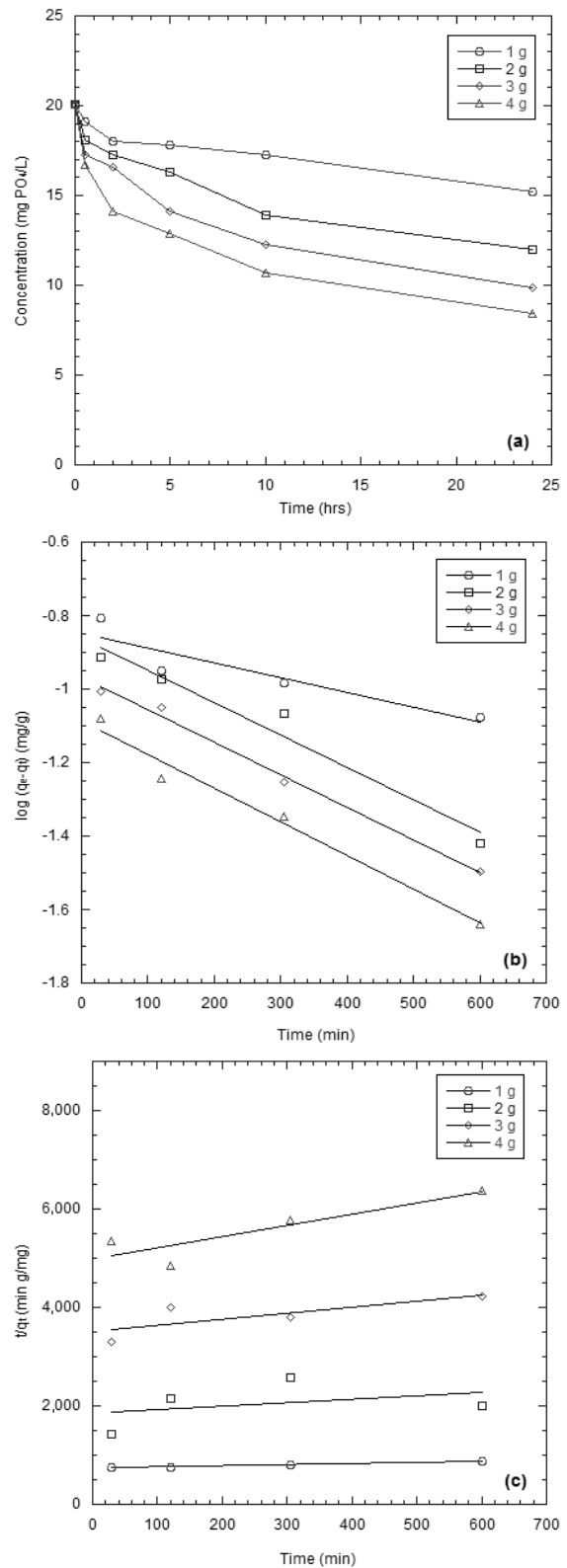


Fig. 7. (a) Adsorption behavior of phosphorus onto the GS380 at adsorbent dosage; (b) the curves of the pseudo-first-order kinetic model; (c) the curves of the pseudo-second-order kinetic model

Table 3. The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different initial concentration on GS380

Initial con.	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
5.2 mg/L	0.064	0.062	0.0015	0.9202	0.069	0.075	0.8361
10.6 mg/L	0.122	0.093	0.0010	0.9916	0.113	0.077	0.9828
15.4 mg/L	0.162	0.132	0.0005	0.9471	0.115	0.067	0.995
20.1 mg/L	0.162	0.137	0.0001	0.9696	0.146	0.041	0.892

Table 4. The pseudo-first-order kinetic model and the pseudo-second-order kinetic model parameters of different dosage on GS380

Dosage	$q_{e,exp}$ (mg/g)	Pseudo-first-order model			Pseudo-second-order model		
		$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_1$ (1/min)	$R^2$	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$k_2$ (g/mg·min)	$R^2$
1 g (25 g/L)	0.196	0.142	0.0004	0.8326	0.122	0.120	0.9935
2 g (50 g/L)	0.162	0.137	0.0009	0.9696	0.146	0.042	0.892
3 g (75 g/L)	0.136	0.107	0.0009	0.9913	0.123	0.060	0.9524
4 g (100 g/L)	0.117	0.082	0.0009	0.9792	0.104	0.110	0.9835

알 수 있다. Lee & Yim(2011)은 감람석의 투입 농도가 0.5 %일 때  $PO_4\text{-P}$ 의 제거효율은 27.7 %, 농도가 3 %일 때 제거효율이 90 %로 증가하였다. 반면 투입농도가 증가함에 따라 흡착능이 0.607 mg/g에서 0.330 mg/g으로 감소하였다고 보고하였다. 주입량이 증가할수록 흡착률은 증가하지만, 흡착용량이 감소하기 때문에 효율적으로 인을 제거하기 위해서는 흡착률과 흡착용량을 고려하여 최적의 흡착제 농도를 선정하여야 한다.

#### 4. 결 론

380, 580, 780 °C의 온도로 가열한 글리세롤 코팅 질석을 이용하여 인 흡착용량을 평가한 본 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 발포질석에 의한 인의 제거는 거의 이루어지지 않으며 온도별로 가열한 글리세롤 코팅 질석의 인 흡착 반응은 초기 인 농도를 20.4 mg/L로 하여 흡착실험을 하였을 경우 24시간 후 GS380의 인 흡착은 최대 0.206 mg/g으로 나타났다.
- (2) Linear, Freundlich와 Langmuir 등온흡착모델에 대한 적합성을 비교하였을 때 Freundlich와 Langmuir 모델에 모두 잘 적용되었지만, Langmuir 등온흡착모델이 Freundlich 등온흡착모델보다 더 잘 맞았으며 GS380의 인 흡착은 Freundlich 등온흡착모델에서  $K_f$ 가 45.7(mg/kg)/(mg/L)<sup>1/n</sup>이며 Langmuir 등온흡착모델에서  $Q_m$ 은 714.29 mg/kg

으로 가장 큰 값을 나타냈다. 따라서 GS380이 GS580과 GS780에 비해 인 흡착용량이 우수하다는 결과를 도출하였다.

- (3) GS380의 인 농도변화, 흡착제 주입량에 따른 흡착특성을 유사 1차 및 유사 2차 동력학적 모델에 적용시킨 결과 초기 인 농도가 증가할수록 유사 1차 동력학적 모델의 상수값( $k_1$ )은 감소하는 것으로 나타났으며, 흡착제 주입량이 증가할수록 흡착률은 증가하지만 흡착용량이 감소하였다.
- (4) 발포질석과 글리세롤을 이용하여 제조된 흡착제가 인 제거에 효과가 있으며 저비용의 천연광물과 바이오디젤 과정에서의 부산물인 글리세롤을 활용한다는 점을 볼 때 경제적인 측면에서도 효율적이라 할 수 있다. 또한 발포질석이 물에 뜨는 성질을 이용해 호수수에서 쉽게 인 제거가 가능하다고 판단된다.

#### 감사의 글

이 연구는 한국건설기술연구원 주요연구사업 연구비로 수행되었습니다.

#### References

1. Arias, M., Da Silva-Carballal, J., García-Río, L., Mejuto, J. and A. Núñez, A. (2006), Retention of phosphorus by iron and aluminum-oxides-coated quartz particles, Journal of Colloid and



- Interface Science, Vol. 295, No. 1, pp. 65~70.
2. Huo, X., Wu, L., Liao, L., Xia, Z. and Wnag, L. (2012), The effect of interlayer cations on the expansion of vermiculite, Powder Technology, Vol. 224, pp. 241~246.
  3. Karimaian, K. A., Amrane, A., Kazemian, H., Panahi, R. and Zarrabi, M. (2013), Retention of phosphorous ions on natural and engineered waste pumice: Characterization, equilibrium, competing ions, regeneration, kinetic, equilibrium and thermodynamic study, Applied Surface Science, Vol. 284, pp. 419~431.
  4. Lee, H. Y., Lim, J. E., Lee, S. S. and Ok, Y. S. (2012), Lead biosorption by chestnut shell and oak sawdust in aqueous solution using thermodynamic equilibrium model, Journal of the Environment, Vol. 9, No. 1, pp. 15~26 (in Koreans).
  5. Lee, J. J. (2012), Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics studies of malachite green using zeolite, Clean Technology, Vol. 18, No. 1, pp. 76~82 (in Korean).
  6. Lee, S. H. (2009), An energy characteristics of carbonization residue produced from sewage sludge cake, Korean Chem. Eng. Res., Vol. 47, No. 2, pp. 230~236 (in Korean).
  7. Lee, Y. H. and Yim, S. B. (2011), Adsorption removal of phosphorus from aqueous solution by olivine, Journal of Korean Society on Water Quality, Vol. 27, No. 4, pp. 516~522 (in Korean).
  8. Machado, L. C. R., Lima, F. W. F., Paniago, R., Ardisson, J. D., Sapag, K. and Lago, R. M. (2006), Polymer coated vermiculite-iron composites : Novel floatable magnetic adsorbents for water spilled contaminants, Applied Clay Science, Vol. 31, No. 3~4, pp. 207~215.
  9. Marcos, C. and Rodríguez, I. (2014), Some effects of trivalent chromium exchange of thermo-exfoliated commercial vermiculite, Applied Clay Science, Vol. 90, pp. 96~100.
  10. Medeiros, M., Sansiviero, M. T., Araújo, M. H. and Lago, R. M. (2009), Modification of vermiculite by polymerization and carbonization of glycerol to produce highly efficient materials for oil removal, Applied Clay Science, Vol. 45, No. 4, pp. 213~219.
  11. Rout, P. R., Bhunia, P. and Dash, R. R. (2014), Modeling isotherms, kinetics and understanding the mechanism of phosphate adsorption onto a solid waste: Ground burnt patties, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 2, No. 3, pp. 1331~1342.
  12. Shin, G. W., Choo, Y. D., Kim, K. Y., Ryu, H. D. and Lee, S. I. (2011), Evaluation of lanthanum(III)-loess composite as an adsorbent for phosphorus removal, Journal of Korean Society of Environmental Engineers, Vol. 33, No. 2, pp. 143~148 (in Korean).
  13. Yaghi, N. and Hartikainen, H. (2013), Enhancement of phosphorus sorption onto light expanded clay aggregates by means of aluminum and iron oxide coatings, Chemosphere, Vol. 93, No. 9, pp. 1879~1886.
  14. Yang, S., Ding, D., Zhao, Y., Huang, W., Zhang, Z., Lei, Z. and Yang, Y. (2013), Investigation of phosphorus adsorption from aqueous solution using kanuma mud : behaviors and mechanisms, Journal of Environmental Chemical Engineering, Vol. 1, No. 3, pp. 355~362.