

## 하천 퇴적물의 입자크기에 따른 불소의 흡착 특성

김채림 · 오종민<sup>1,\*</sup>

경희대학교 환경응용과학부, <sup>1</sup>경희대학교 환경학 및 환경공학과

**Effect of Particle Size of Sediment on Adsorption of Fluoride.** Kim, Chae-Lim (0000-0002-4363-5490) and Jong-Min Oh<sup>1,\*</sup> (0000-0002-1104-5867) (Department of Applied Environmental Science, KyungHee University; <sup>1</sup>Environmental Science and Engineering, KyungHee University)

**Abstract** The purpose of this study is to find out the effect of particle size of sediment on adsorption of fluoride. Particle size is classified as sand, silt and clay. Adsorption equilibrium time, adsorption isotherms and the effect of pH were investigated through batch tests. The  $pH_{pzc}$  of sand, silt, clay was respectively 6, 8, 4.5 and AEC (anion exchange capacity) was highest in silt, respectively 0.0095, 0.0224, 0.014 meq  $g^{-1}$ . Adsorption of fluoride on the sediment was in equilibrium within 300 minutes from all particle size. The experimental data of isotherms at various pH were well explained by Freundlich equation. As the experimental results of the effect of pH, the adsorption efficiency of sand and silt were reduced after the  $pH_{pzc}$ . However, the adsorption efficiency of clay was maintained after the  $pH_{pzc}$ , and decreased rapidly higher than pH 12.

**Key words:** fluoride, adsorption, sediment, pH, AEC

### 서 론

산업화에 따른 환경오염 문제가 커지는 가운데 산업폐수 및 생활하수에 의한 하천오염은 우리나라 전역에서 진행되고 있다. 하천으로 유입되는 다양한 유해물질들은 수질을 비롯한 수중생태계 및 하상퇴적물을 오염시켜 환경에 영향을 주고 있다. 하천의 수질은 오염물질의 유입에 따라 단기간에 변하는 반면, 퇴적물은 장기간에 걸쳐 대기, 토양, 수질의 오염물질을 최종적으로 축적하는 특징을 가지고 있다(Lee, 1997). 하지만 퇴적물은 겉으로 노출되지 않아 오염으로 인한 심각성을 눈으로 접하기 어려워 관리에 소홀해 왔다.

하천생태계에 영향을 주는 물질 중 불소(fluorine)는 원

자번호 9, 원자량 19이며 할로젠 원소군의 하나이다. 할로젠 원소들 중에서도 불소는 전기음성도가 가장 크고, 원자의 크기가 가장 작아 헬륨, 네온, 아르곤을 제외한 모든 원소와 결합해 이온 또는 공유결합 불화물을 만든다. 불화물의 산화수는 -1뿐이며, 불소 이온(F<sup>-</sup>)의 크기가 작기 때문에 양이온과 결합해 많은 안정한 착화물을 이룬다(Ministry of food and drugs safety, 2010).

불소는 자연에서 생성되는 천연물질로서, 지각의 0.065%를 차지한다. 동물의 뼈와 치아에도 결합한 상태로 소량 존재하기도 한다. 불소는 알칼리 금속과 화합하여 물에 녹기 쉽고 소금과 비슷한 모양을 가진 전형적인 염을 만들며 반응성이 매우 커 대부분의 유기물 및 무기물과 쉽게 반응한다.

불소는 공기, 음식, 물, 흡을 통해서 인체에 노출될 수 있다. 유럽과 미국같이 상수원의 불소 농도가 매우 낮은 곳은 충치 예방 효과를 위해 NaF를 추가해 주기도 한다(Jeong, 2006). 소량의 불소는 충치예방 등의 좋은 효과를 가져오

Manuscript received 27 August 2016, revised 4 October 2016, revision accepted 7 October 2016  
\* Corresponding author: Tel: +82-31-201-2461, Fax: +82-31-203-4589, E-mail: jmoh@khu.ac.kr

지만,  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 를 초과한 경우에는 치명적인 독성을 가져온다. 고농도의 불소에 노출된 경우 골절을 가져올 수 있고, 장기간 노출 시에는 임신과 생식에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 불소 농도는 매우 신중하게 관리되고 처리되어야 하는 관리 항목으로 규정되고 있다(Jeong, 2006).

불소는 반응성이 좋아 여러 산업에서 사용 중이다. 치약부터 쥐약, 세라믹, 반도체 공장, 알루미늄 제련, 석탄화력 발전 등에서 사용 중이며 특히 국내의 불소 폐수는 전자 산업 반도체 및 LCD (liquid crystal display) 제조 공정에서 주로 발생되고 있다. 불산 폐수는 pH 1~3의 산성폐수로,  $300 \sim 500 \text{ mg L}^{-1}$ 의 불소를 함유하고 있다. 주로 불산 (hydrogenfluoric) 형태로 배출되며 제조 공정에서 발생된 고농도의 Nitrate, Phosphate, Br, Si 및 일부 유기물과 함께 배출되고 있다(Woo, 2009). 일반적으로 불소 폐수 처리 방법으로는 Ca 화합물을 응집제로 이용해  $\text{CaF}_2$  침전을 형성시켜 처리하는 방법이 있다. 방류수 수질 기준이  $1 \sim 5 \text{ mg L}^{-1}$ 인 경우에는 3차 처리시설까지 요구되기도 한다(Woo, 2009).

국내의 불소 배출허용기준은 청정지역의 경우  $3 \text{ mg L}^{-1}$  이하, 기타 배출지역에 대하여는  $15 \text{ mg L}^{-1}$  이하로 규정하고 있다. 국내 하천의 경우 배출허용기준 ( $3 \text{ mg L}^{-1}$ )을 잘 만족하고 있는 편이지만 일부 하천의 경우 기준 값을 넘는 수치를 보이기도 한다. 경기도 지역에서는 시흥시 옥구천에서 2014년 평균  $28.74 \text{ mg L}^{-1}$ 의 불소 농도를 보였고, 파주시 만우천에서 2015년 평균  $6.88 \text{ mg L}^{-1}$ 의 불소 농도를 보였다(Water Information System, 2016). 경기도에 위치한 A 중소하천의 경우 퇴적물의 불소 농도가  $340 \text{ mg kg}^{-1}$ 으로 토양오염우려 1, 2지역 기준인  $400 \text{ mg kg}^{-1}$ 에 근접한 수치를 가지고 있다. 환경부(2013)에서는 불소를 포함한 배출수가 하천에 미치는 영향에 대해 평가하였으나 하천 퇴적물에 미치는 영향에 대해서는 아직 연구가 미약한 상태이다. 특히 국내 하천 퇴적물의 경우 하천수나 지하수, 토양과 같은 전국적인 측정망을 보유하고 있지 않은 상태여서 하천의 퇴적물에 대한 모니터링이 쉽지 않은 현황이다. 무엇보다 퇴적물에 대한 오염농도 허용기준을 규정하지 않기 때문에 오염평가에 어려우며, 이를 정량적으로 평가하기 위해서는 퇴적물에 대한 불소의 흡착 특성에 대해 검토가 필요하다.

흡착은 기체상 또는 액체상의 물질이 다른 액체상이나 고체상과 접촉하여 표면에서 상내부와 다른 농도를 유지하고 평형이 되는 상태이다. 흡착제 표면의 농도가 내부 농도보다 클 때를 정흡착, 반대로 작을 경우를 부흡착이라고 한다. 퇴적물에서의 불소의 흡착 양상은 pH와 비소의

산화상태에 의해 달라진다. 이런 양상을  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 의 개념으로 설명할 수 있다.  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 는 point of zero charge의 약자로 광물입자의 순전하가 0일 때 용액의 pH 값을 말한다. 용액의 pH가  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 보다 큰 경우에는(양이온 교환능이 음이온 교환능보다 큰 경우) 교환자리에 대한 음이온 흡착이 덜 일어나는데, 이는 토양 표면이 탈양자화(deprotonation)되면서 음이온 교환능력이 감소하고, 음전하 표면과 음이온 사이의 정전기적 반발력이 증가하기 때문이다. pH가  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ 보다 낮을 때, 양으로 하전된 토양 표면은 커지지만 용액 내 음이온 종의 비율이 작아져서, 음이온 교환이 줄어들어 유사하게, 높은 pH에서 용액 내에 음이온 비율은 증가하지만 음으로 하전된 토양 표면도 증가하게 되어 음이온 교환이 저해된다. 결과적으로 최대 음이온 흡착점은 치환자리수와 음이온종 농도의 곱이 최대가 되는 곳에서 종종 관찰된다(Cornell and Schwertman, 1996).

하천에서 효과적으로 관리하기 위해서는 먼저 토양과 물에서의 물질 거동에 대해 파악하는 것이 필요하다. 불소와 같은 오염물질은 수체에 유입되어 부유 입자에 흡착될 수 있고 하상 바닥의 퇴적물에 흡착되거나 재용출될 수 있다. 퇴적물과 수체 사이의 경계층은 바닥에 가라앉은 물질들이 머무르는 얇은 층으로 퇴적물에 서식하는 생물체들의 움직임에 의해 바닥의 퇴적물이 교란되기도 한다. 하천의 오염을 평가하기 위해서는 수질뿐만 아니라 퇴적물의 오염농도에 대한 평가가 이루어져야 하지만 현재 국내에서는 일부 산단하천의 불소 농도에 대한 조사만 진행되고 있는 상황이다. 국내 하천의 불소 농도는 관리가 잘되고 있는 편이지만 퇴적물의 불소 농도에 대해서는 고려하지 않고 있는 상황이다. 수계환경에서 불소의 이동 특성을 잘 이해하고 관리하기 위해서는 수질 관리뿐만 아니라 불소가 하상 퇴적물에 흡착하는 특성을 파악하는 것이 필요하다.

본 연구는 하천 퇴적물을 입자 크기에 따라 sand, silt, clay로 나누어 흡착평형도달시간, 등온흡착, pH에 따른 흡착 특성 실험을 진행하여 입자 크기에 따른 불소의 흡착 특성에 대해 알아내고자 한다. 하천은 유속 등의 조건에 따라 다양한 하상 퇴적물의 입자 분포를 가지고 있다. 본 연구를 통해 하상의 입자 크기 변화 시 퇴적물의 불소 이동에 대해 예상해 볼 수 있고, 사고로 인한 불소의 다량 유입이나 pH 조건의 변화 시 퇴적물의 불소 농도 변화를 예측해 볼 수 있다.

## 재료 및 방법

### 1. 실험 재료

실험에 사용한 sand와 silt 시료는 경기도에 위치한 중소

**Table 1.** Summary of experimental conditions (Adsorption equilibrium time, Adsorption Isotherms, Effect of pH).

| Tests                       | Initial concentration of F (mmol L <sup>-1</sup> ) | pH                                 | Reaction time (min)            | Mixing proportion |
|-----------------------------|--|------------------------------------|--------------------------------|-------------------|
| Adsorption equilibrium time | 1.05, 5.26   | 6~7                                | 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300 | 2 g : 30 mL       |
| Adsorption isotherms        | 0.05~1.2   | 3, 5, 7, 10                        | 300                            | 2 g : 30 mL       |
| Effect of pH                | 0.26   | 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12 | 300                            | 2 g : 30 mL       |

하천에서 채취하였다. 퇴적물을 두 지점에서 20 kg 정도의 시료를 채취하여 3~4일 동안 그늘지고 통풍이 잘되는 곳에서 상온 건조하였다. 2 mm 체로 거른 후 잘 섞어서 균질화하여 sand 시료로 사용하였고, 0.025 mm 체로 습식 거름을 하여 건조 후 silt 시료로 사용하였다.

Clay 시료는 우리나라 토양의 대표적인 점토광물인 카올린(kaolin, H<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>8</sub>·H<sub>2</sub>O)을 사용하였다.

**2. 퇴적물의 특성 파악**

퇴적물의 pH를 측정하기 위해 퇴적물과 초순수의 비율을 1 : 10 (5 g : 50 mL)으로 1시간 동안 진탕하여 상등액을 pH미터기로 측정하였다.

퇴적물의 pH<sub>pzc</sub>는 전위차적정법 (potentiometric titration) 방법으로 측정하였고, 실험 과정은 다음과 같다. 퇴적물 시료 2.5 g을 이온강도가 다른 3개의 NaCl용액(0.1 mol L<sup>-1</sup>, 0.01 mol L<sup>-1</sup>, 0.001 mol L<sup>-1</sup>) 100 mL에 넣어 2시간 동안 진탕하고, 0.01 mol L<sup>-1</sup> HCl과 0.01 mol L<sup>-1</sup> NaOH을 일정량씩 투입하여 pH를 평형에 도달하게 한다. pH 범위는 2~12로 조절하였다. 그 후 아래 식(1)에 대입하여 표면전하를 계산하였다.

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-) \tag{1}$$

이때  $\sigma_0$ 는 표면전하(mmol g<sup>-1</sup> adsorbent)를 나타내고, A와 B는 각각 적정에 이용된 산(HCl)과 염기(NaOH)를 지시한다. 또한 (C<sub>A</sub> - C<sub>B</sub>)는 전위차 분석에서 투여된 (HCl)투여량 - (NaOH)투여량을 의미한다. 그리고 마지막으로 (H<sup>+</sup>)는 10<sup>-pH</sup>, (OH<sup>-</sup>)는 10<sup>-(pK<sub>w</sub>-pH)</sup>을 나타내고, pK<sub>w</sub>는 -logK<sub>w</sub>, K<sub>w</sub>는 물의 해리상수를 의미한다.

퇴적물의 음이온 교환 능력을 측정하기 위해 AEC (anion exchange capacity) 실험을 진행하였다. 풍건 퇴적물 5 g을 1 N NH<sub>4</sub>Cl 200 mL로 세정하여 음이온을 Cl<sup>-</sup> 이온으로 치환시킨다. 그 후 80% 에탄올을 이용하여 세척을 한다. 퇴적물을 1 N NaNO<sub>3</sub> 200 mL로 세정하여 여액의 Cl<sup>-</sup>의 농도를 측정하여 meq g<sup>-1</sup>의 단위로 환산한다.

수용성 불소 분석(water soluble F)은 각 시료 2 g에 증류수 30 mL를(1 : 15 비율) 50 mL conical tube에 넣어 25±

1°C에서 교반기를 이용해 반응시켜 평형에 이르도록 하였다. 그 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소 농도를 이온전극(ISE meter, Thermo scientific ORION STAR A214)으로 측정하였다.

**3. 실험방법**

실험은 흡착평형도달시간, 등온흡착, pH에 따른 흡착 특성 변화 세 가지로 나누어 실시했다. 모든 실험은 실내에서 회분식 흡착 실험으로 수행하였다. 불소용액은 Ultra Scientific사의 불소 표준용액(NaF 1000 mg L<sup>-1</sup>)을 희석하여 사용하였다. 실험의 조건을 Table 1에 나타내었다.

**1) 흡착평형도달시간(Adsorption equilibrium time)**

불소 용액의 초기 농도를 두 가지(1.05, 5.26 mmol L<sup>-1</sup>)로 조절하여 흡착평형도달시간 실험을 진행하였다. 시료 2 g에 불소의 초기 농도를 조절된 용액을 각각 30 mL를(1 : 15 비율) 50 mL conical tube에 넣어 25±1°C에서 교반하였다. 용액의 교반시간은 각각 15, 30, 60, 120, 180, 240, 300분으로 다르게 하였다. 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소 농도를 이온전극(ISE meter)을 이용해 측정하였다.

**2) 등온흡착(Adsorption Isotherms)**

네 가지 pH 조건(3, 5, 7, 10)에서 등온흡착 실험을 실시하였다. 실험 전 용액의 pH를 HCl과 NaOH를 이용하여 조절하였고 불소의 초기 농도를 0.05~1.2 mmol L<sup>-1</sup> 사이에서 10가지로 조절하였다. 시료 2 g에 pH와 불소의 초기 농도를 조절된 용액을 각각 30 mL를(1 : 15 비율) 50 mL conical tube에 넣어 25±1°C에서 교반기를 이용해 반응시켜 평형에 이르도록 하였다. 교반시간은 흡착평형도달시간 실험을 근거로 선택하였다. 그 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소 농도를 이온전극(ISE meter)을 이용해 측정하였다.

**3) pH에 따른 흡착 특성(Effect of pH)**

불소 흡착에 있어서 pH의 영향을 알아보기 위하여 불소 농도 0.26 mmol L<sup>-1</sup> 용액의 pH를 2~12 사이로 조절하여 실험하였다. pH 조절을 위해 HCl과 NaOH를 이용하였다. 등온흡착 실험과 동일하게 풍건 퇴적물 2 g에 용액 30

**Table 2.** Some properties (water content, LOI, AEC, pH,  $pH_{pzc}$ , Water soluble F) of sand, silt and clay.

| Property              | Unit                | Sand   | Silt   | Clay  |
|-----------------------|---------------------|--------|--------|-------|
| Water content         | %                   | 0.13   | 5.27   | 0.28  |
| LOI                   | %                   | 0.48   | 10.32  | 3.25  |
| AEC                   | meq g <sup>-1</sup> | 0.0095 | 0.0224 | 0.014 |
| pH (H <sub>2</sub> O) |                     | 6.73   | 6.55   | 3.71  |
| $pH_{pzc}$            |                     | 6      | 8      | 4.5   |
| Water soluble F       | mg kg <sup>-1</sup> | 6.61   | 27.58  | 0.96  |

mL를 (1 : 15 비율) 50 mL conical tube에 넣어 25 ± 1°C에서 교반기를 이용해 반응시켜 평형에 이르도록 하였다. 그 후 현탁액을 원심분리하여 상층액의 불소 농도를 이온전극 (ISE meter)으로 측정하였다.

## 결과 및 고찰

### 1. 시료의 특성 파악

시료의 특성 파악 결과를 Table 2에 나타내었다. 시료 혼합액의 pH는 sand와 silt는 6.73과 6.55로 가까운 수치를 보인 반면 clay의 경우 3.71로 산성을 띤다. 낮은 pH 영역에서는 광물 내의 금속원자가 결합된 -OH기가 수소이온을 받아들이거나 혹은 수소이온이 흡착제 표면의 빈자리에 고정되어 양전하를 형성하기 때문에 음이온의 흡착량이 증가하게 된다(Schulthess, 1990). 그러므로 산성을 띠고 있는 clay 시료가 다른 시료보다 실험 흡착량이 클 것으로 예상된다. 전위차적정법 (potentiometric titration)에 따른  $pH_{pzc}$ 는 sand, silt, clay가 각각 6, 8, 4.5로 나타났다.

음이온교환능력(AEC) 측정 결과 sand는 0.0095 meq g<sup>-1</sup>으로 나타났다. Silt에 대한 음이온교환능력을 특정한 결과 0.0224 meq g<sup>-1</sup>으로 sand에 비해 약 2.4배 강한 음이온교환능력을 가지고 있는 것으로 알려졌다. 이는 silt의 표면적이 sand의 표면에 비해 크기 때문이라 예상된다. Sand와 silt 자체의 입자는 가소성(plasticity)이나 점착성(adhesion)을 가지지 못하지만, 표면에 점토 입자가 흡착되면서 약간의 가소성이나 응집성(cohesion)을 나타낸다(Kim, 2006). 따라서 표면에 더 많은 점토 입자를 흡착하고 있는 silt의 AEC 값이 크게 나타난다.

Clay의 음이온교환능력은 0.014 meq g<sup>-1</sup>으로 나타났다. Silt에 비해 clay의 AEC 값이 낮은 이유는 clay로 사용한 시료가 kaolin이기 때문이라 예상할 수 있다. Kaolin은 규소사면체층과 알루미늄팔면체층이 1 : 1로 결합된 광물로서 동형치환이 거의 일어나지 않아 다른 층상의 규산염

광물들에 비하여 상당히 적은 2~15 cmol<sub>c</sub> kg<sup>-1</sup>의 음전하를 가지며, 1 : 1 층들 사이의 표면이 노출되지 않기 때문에 7~30 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>의 작은 비표면적을 가진다(Dixon, 1989). 따라서 kaolin을 사용한 clay 시료가 silt에 비해 작은 AEC 값을 가진 것이라 예상할 수 있다.

각 시료의 water soluble F 값은 sand는 6.61 mg kg<sup>-1</sup>, silt는 27.58 mg kg<sup>-1</sup>, clay는 0.96 mg kg<sup>-1</sup>으로 나타났다. 이는 증류수에 토양을 넣고 교반시켰을 때 용출되는 불소의 농도로 시료를 채취한 지점이나 사용한 시료의 종류에 따라 다른 농도를 가지고 있다.

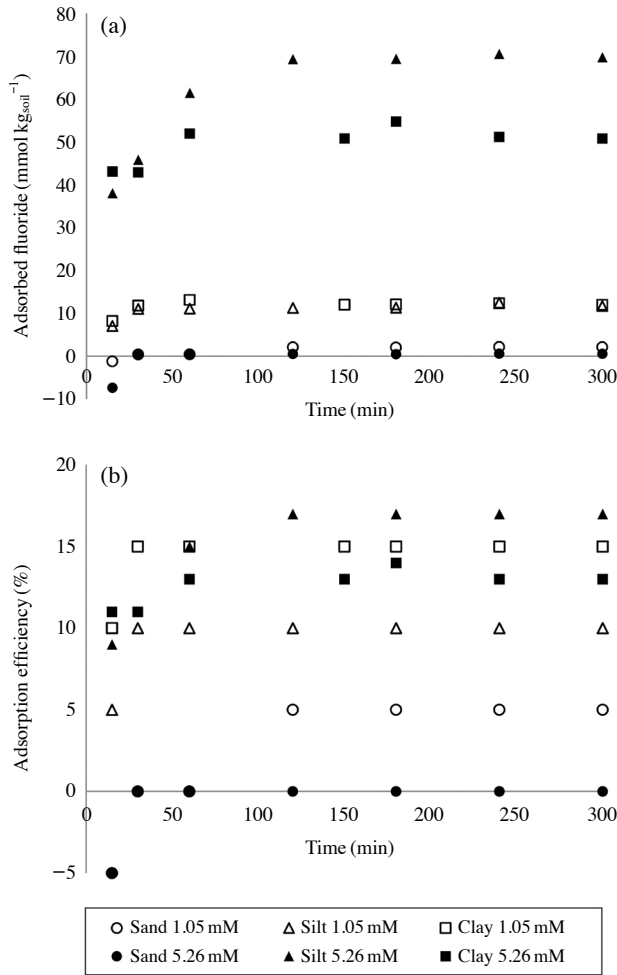
### 2. 흡착평형 도달시간

시간 경과에 따른 퇴적물에 대한 불소의 흡착 특성을 분석하기 위하여 불소 용액의 초기 농도를 두 가지(1.05, 5.26 mmol L<sup>-1</sup>)로 조절하여 흡착평형 도달시간 실험을 진행하였다. 실험 결과를 Fig. 1(a)와 (b)에 나타내었다. Fig. 1(a)에 따르면 초기 불소 농도에 따라 약간의 차이는 있으나 대체로 sand, silt, clay 세 가지 모두 300분 이내에 흡착평형이 이루어져 비교적 짧은 시간에 평형에 도달하는 것을 알 수 있다. 또한 초기 농도가 낮은 경우 100분 이내로 평형상태에 빨리 도달했다. 그러므로 본 연구의 회분식 흡착 실험에서 교반시간을 300분으로 선정하였다.

Fig. 1(b)에서 보면 sand의 경우 반응 초기에는 오히려 용출이 되고 이후에도 매우 작은 흡착율을 보인다. 이는 sand의 경우 표면에 거의 점토 입자가 흡착되어 있지 않고 실험이 진행된 pH 6~7에서 sand 입자는 흡착이 거의 일어나지 않기 때문이다. Silt의 경우 초기 농도가 5.26 mmol L<sup>-1</sup>일 때 흡착율이 최대 17%로 실험 조건 중 가장 높은 흡착율을 보였다. Clay의 경우 초기 농도가 1.05 mmol L<sup>-1</sup>일 때 최대 15%의 흡착율을 보인다.

### 3. 등온흡착(Adsorption Isotherms)

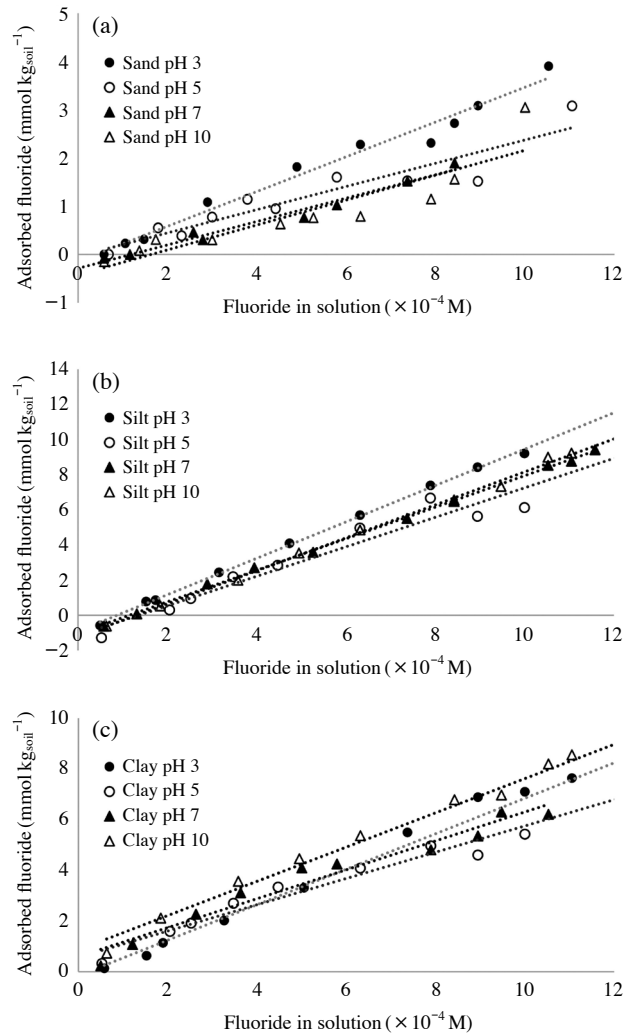
등온흡착(25 ± 1°C) 실험 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 실험 조건에서 용액의 초기 불소 농도가 증가함에 따라 흡착된 불소의 양이 증가했다. 네 가지 pH 조건(3, 5, 7, 10)에서 실시한 결과 sand와 silt의 경우 pH 3에서 최대 흡착량을 보였고, clay의 경우 pH 10에서 최대 흡착량을 보였다. Sand와 silt의 경우 가장 낮은 조건인 pH 3에서 흡착이 더 잘 일어나는 것은 정전기적 인력으로 설명할 수 있다. Sand와 silt의  $pH_{pzc}$ 는 각각 6, 8로 나타났다. 가변전하 토양은 pH 의존적인 전하 특성을 가지고 있어 pH가  $pH_{pzc}$ 보다 낮을 때는 토양 표면이 양자화(protonation)되어 음이온에 대한 흡착 반응이 쉽게 일어난다. 그러므로 sand는



**Fig. 1.** Adsorption equilibrium graph of fluoride on sand, silt, clay. (a) Adsorbed amount of fluoride ( $\text{mmol kg}_{\text{soil}}^{-1}$ ). (b) Adsorption efficiency (%).

pH 6 이하에서, silt는 pH 8 이하에서 표면에 양전하를 띠며 불소 음이온을 끌어당기기 때문에 낮은 pH 조건에서 높은 흡착량을 보인다. 반면 clay의 경우 pH 10에서 최대 흡착량을 보인다. 이는 “pH에 따른 흡착 특성 변화” 부분에서 설명할 것이다.

등온흡착 실험 결과를 Freundlich 등온흡착식과 Langmuir 등온흡착식에 적용한 결과 Table 3과 같이 나타났다. Freundlich 등온흡착식은 식(2)와 같이 나타낼 수 있으며 식에서 X는 피흡착제의 질량(mg), M은 흡착제의 질량(mg), C는 용질의 평형농도( $\text{mg L}^{-1}$ ), n, kf는 경험적 상수이다. 식을 선형화할 경우 식(3)과 같이 나타난다. Langmuir 흡착식은 식(4)와 같이 나타낼 수 있으며 식에서 X는 흡착된 용질의 질량(mg), M은 흡착제의 질량(mg), C는 용액 내 용질의 질량( $\text{mg L}^{-1}$ ), a는 결합에너지에 관련된 상수,



**Fig. 2.** Isothermal adsorption graph of fluoride about (a) sand, (b) silt, (c) clay at various pHs.

**Table 3.** Correlation coefficient of Freundlich and Langmuir Equation applied to sand, silt, clay.

| Sample | Controlled pH | Freundlich ( $R^2$ ) | Langmuir ( $R^2$ ) |
|--------|---------------|----------------------|--------------------|
| Sand   | 3             | 0.9571               | 0.0026             |
|        | 5             | 0.8096               | 0.1879             |
|        | 7             | 0.9106               | 0.2614             |
|        | 10            | 0.8645               | 0.0065             |
| Silt   | 3             | 0.9368               | 0.611              |
|        | 5             | 0.7571               | 0.2158             |
|        | 7             | 0.7835               | 0.3059             |
|        | 10            | 0.9442               | 0.5574             |
| Clay   | 3             | 0.9468               | 0.3193             |
|        | 5             | 0.9291               | 0.5837             |
|        | 7             | 0.8485               | 0.0881             |
|        | 10            | 0.9807               | 0.9558             |

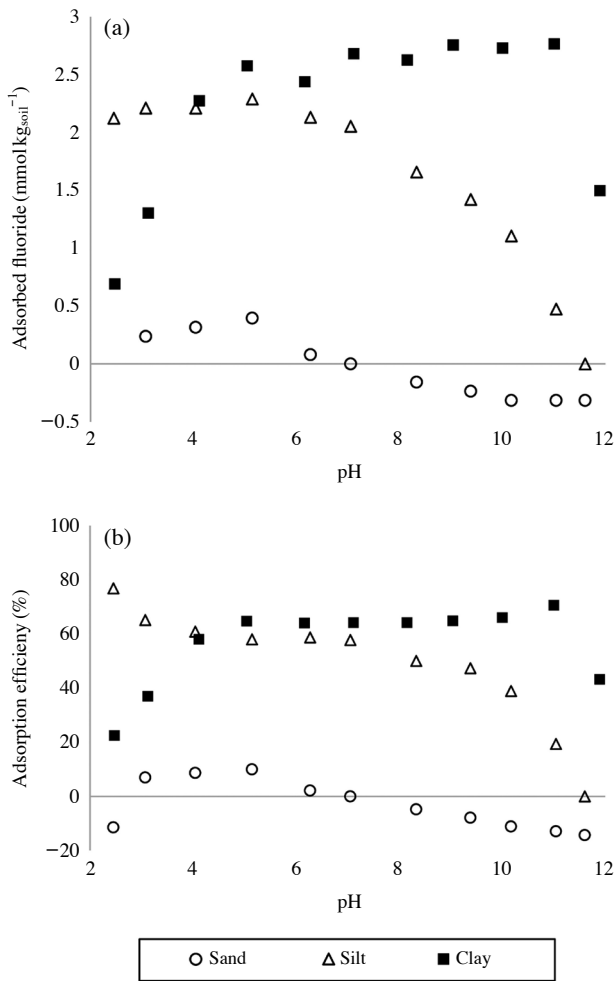


Fig. 3. (a) Adsorption amount of fluoride according to the pH on sand, silt, clay. (b) Adsorption efficiency of fluoride according to the pH on sand, silt, clay.

$k_L$ 은 흡착될 수 있는 최대량( $\text{mg kg}^{-1}$ )을 나타낸다. 식을 선형화할 경우 식(5)와 같이 나타난다.

$$X \times M^{-1} = K_f \times C^n \quad (2)$$

$$\log X \times M^{-1} = \log K_f + n \log C \quad (3)$$

$$X \times M^{-1} = a \times k_L \times C \times (1 + a \times C)^{-1} \quad (4)$$

$$C \times (X \times M^{-1})^{-1} = (k_L \times a)^{-1} + C \times k_L^{-1} \quad (5)$$

Table 3에서 보면 모든 조건에서 Freundlich식의 상관계수( $R^2$ )는 0.75 이상이었으며, 이것은 토양 표면에서 일어나는 불소의 흡착 반응이 Freundlich식으로 잘 설명됨을 의미한다. 일반적인 Freundlich식은 토양과 같이 불균일 표면에서의 흡착을 잘 설명하는 것으로 알려져 있다. Langmuir

식의 상관계수( $R^2$ )는 clay pH 10 조건을 제외하고는 낮은 값을 보였다.

#### 4. pH에 따른 흡착 특성(Effect of pH)

불소 흡착에 있어서 pH의 영향을 알아보기 위하여 불소 농도  $0.26 \text{ mmol L}^{-1}$  용액의 pH를 2~12 사이로 조절하여 실험하였다. pH에 따른 불소의 흡착 변화 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. Sand와 silt, clay는 pH에 따라 다른 흡착 특성을 보이고 있다.

Sand의 경우 pH 5에서 최대 흡착량  $0.5 \text{ mmol kg}_{\text{soil}}^{-1}$ 과 최대 10% 흡착율을 보이고 그 이후로 감소하여 pH 7 이상에서는 토양 내 가지고 있던 불소가 오히려 용출되는 것으로 나타났다. 이는 sand 자체가 water soluble  $F^-$ 를  $6.61 \text{ mg kg}^{-1}$  가지고 있기 때문인 것으로 생각되며 더 정확한 실험을 위해서는  $5 \text{ mg L}^{-1}$ 보다 고농도 조건의 실험이 필요할 것으로 고려된다. Sand의  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 는 6으로 pH 6 이하에서 토양 표면은 양전하를 띠고 불소 이온은 음이온으로 존재하기 때문에 주로 정전기 인력에 의한 흡착 반응이 일어난다. 그러나 pH가 높아지면서 양전하로 하전된 표면이 줄어들고 불소 음이온과의 반발력이 증가하여 흡착량이 감소한다. 이때 일어나는 흡착은 토양 표면의 리간드교환에 의한 것으로 예측해 볼 수 있다. 리간드교환은 점토광물 또는 수산화물의 결정 모서리에 존재하는 Al, Fe 등의 금속 원자에 배위되어 있는  $-OH$ 기가 다른 음이온과 교환되는 것이다.  $F^-$ 와 같이 반응성이 강한 음이온과 만나면 비가역적으로 리간드결합이 이루어지며, 일단 결합된 음이온은 용액 중의 다른 음이온과 쉽게 교환되거나 방출되지 않는다. 이와 같은 리간드교환을 음이온특이흡착(anion specific adsorption)이라고 한다(Kim, 2006). Silt의 경우 pH 2에서 최대 흡착율 77%를 보이며 pH 8을 이후로 흡착율이 감소한다. Silt의  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 는 8로 pH 8 이후로 흡착이 줄어들어 sand와 전체적으로 비슷한 경향을 보인다.

Clay는 Fig. 3(b)에 의하면 pH 4.5 이하에서는 60% 이하의 흡착율을 보이다 pH 4.5를 기준으로 흡착율이 증가하여 pH 11에서 최대 70%의 흡착율을 보이고 pH 12에선 40%까지 감소하는 형태를 보인다. Clay의  $\text{pH}_{\text{pzc}}$ 는 4.5로 pH 4.5 이하에서는 토양 표면의 양성화로 인해 흡착율이 증가해야 하지만 clay 경우 오히려 감소한다. 또한 pH 4.5 이상에서도 흡착율이 바로 감소하지 않고 유지되는 것으로 나타났다. 이는 pH가  $\text{pKa}$ 보다 낮을 때, 양으로 하전된 토양의 표면은 커지지만 용액 내 음이온 종의 비율이 작아져 음이온의 교환이 줄어들고, 또한 강한 산성에서는  $F^-$ 의 일부가 흡착되지 못하고 수용액 내에서 강한 결합력을 지닌

HF(aq)를 형성하여 흡착율이 감소하는 것으로 가정할 수 있다. 유사하게, 높은 pH에서는 용액 내의 음이온의 비율은 증가하지만 음으로 하전된 토양 표면도 증가하게 되어 음이온의 흡착율이 감소할 수 있다(Cornell and Schwertman, 1996). 정확한 분석을 위해서 각 시료 표면의 구조에 대한 추가적인 연구가 진행되어야 할 것이다.

## 결 론

본 연구에 사용한 퇴적물의 특성 파악 결과,  $pH_{pzc}$ 는 sand, silt, clay가 각각 6, 8, 4.5로 나타났고 음이온교환능력 AEC는 각각 0.0095, 0.0224, 0.014 meq g<sup>-1</sup>으로 silt에서 가장 높게 나타났다. 하천 퇴적물에서의 불소 흡착은 모든 하상 재료에서 300분 이내에 평형에 도달하였다. 등온흡착 실험 결과 모두 Freundlich식에 잘 맞았고, sand와 silt는 pH 3에서 clay는 pH 10에서 최대 흡착량을 보였다. pH에 따른 흡착 특성 실험 결과 sand와 silt는  $pH_{pzc}$  이후로 흡착율이 감소하는 반면 clay의 경우  $pH_{pzc}$ 인 4.5 이후로도 흡착율이 유지되다 pH 12 이후에 급격히 감소하는 것으로 나타났다.

본 연구는 하천 퇴적물을 입자 크기에 따라 sand, silt, clay로 나누어 흡착평형 도달시간, 등온흡착, pH에 따른 흡착 특성 실험을 진행하여 입자 크기에 따른 불소의 흡착 특성에 대해 알아내고자 하였다. 입자의 크기에 따른 불소의 흡착 특성을 통해 하천의 불소 농도, pH, 하상의 입자분포에 따른 불소의 이동을 예측해 볼 수 있다. 하지만 sand, silt, clay의 시료의 다양성이 부족하여 일반 하천에 대한 적용에는 한계가 있을 것으로 예상된다. 또한 불소의 탈기, biofilm의 형성 등으로 인한 흡착의 방해 현상에 대한 고려가 필요할 것으로 보인다. 하천 퇴적물에 대한 연구가 미약한 시점에서 본 연구가 국내 하천의 불소 관리와 퇴적물 관리에 기초적인 자료가 되길 기대해 본다.

## 사 사

본 연구는 국토교통부 물관리연구개발사업의 연구비 지원(과제번호 15AWMP-B098632-01)에 의해 수행되었습니다.

## REFERENCES

- Brindley, G.W. and G. Brown. 1980. Crystal structures of clay minerals and their X-ray identification. *Mineralogical Society* **5**: 1-123.
- Cornell, R.M. and U. Schwertmann. 2006. The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrence and uses. John Wiley & Sons. New Jersey.
- Dixon, J.B. 1989. Kaolin and serpentine group minerals. *Minerals in Soil Environments* **2**: 467-525.
- Jeong, P.J., M.J. Kim, J.B. Lee, J.Y. Kwon and J.H. Park. 2006. Treatment of high concentration fluoride wastewater by chemical precipitation. *Korean Society of Water Quality* **06**: 139-142.
- Kim, G.H., G.Y. Kim, J.G. Kim, D.M. Sa, J.S. Seo, B.Y. Son, J.E. Yang, G.C. Um, S.E. Lee, G.Y. Jeong, Y.T. Jung, J.B. Jung and H.N. Hyeon. 2006. Soil Science. Hyangmunsa. Seoul.
- Lee, I.S., S.K. Park, C.K. Shin, J.K. Yoo, I.A. Huh, D.H. Ryu, D.S. Shin, G.H. Hong and W.C. Park. 1997. Inspection for sediments of lakes and streams. National Institute of Environmental Research. Incheon.
- Ministry of Environment. 2013. Result of environmental effects. Sejong.
- Ministry of Food and Drugs Safety. 2010. Fluoride Risk Profile. Korea Ministry of food and drugs safety. Seoul.
- Schulthess, C.P. and C.P. Huang. 1990. Adsorption of heavy metals by silicon and aluminium oxide surfaces on clay minerals. *Soil Science Society of America* **54**: 679-688.
- Woo, G.N. 2009. Treatment of Fluorine in Semiconductor Wastewater with CaF<sub>2</sub> Crystallization Method. Chungbuk national university. Cheongju. p. 6.
- <http://water.nier.go.kr> (Korea Water Information System) 2016.