

활성 흡착제에 의한 저농도 불소이온 제거 연구

김 소영*, 김 주희, 김 현자, 조 영상
한국과학기술연구원 청정기술연구센터
(cow01215@hanmail.net*)

A Study on the Removal of Low-concentration Fluoride-ion by Activated Adsorbent

S. Y. Kim*, J. H. Kim, H. J. Kim, Y. S. Cho
Clean Technology Research Center, Korea Institute Science and Technology
Department of Chemical Engineering
(cow01215@hanmail.net*)

1. 서론

불소 화합물은 일부 식수원에서 천연적으로 발생하지만, 지난 50년 동안 인간이 만들어 내어 우리의 물과 공기 속으로 방출한 불화물들의 양은 극적으로 증가하였다. 수돗물에 불화물을 투입하는 문제는 50년 동안 논쟁과 반대운동을 불러일으켜 왔다. 그러나 세계 전역의 수많은 산업시설로부터 배출되는 불소 오염은 거의 주목을 받지 못했다.

불소의 독성은 납보다 더 높은 것으로 분류돼 있음에도 불구하고, 미국 환경청이 먹는 물 속의 납에 대해 제시하는 최대허용치가 15ppb인데, 반해 불소에 대한 허용치는 4000ppb로 되어있다. 1ppm이라는 수돗물의 불소권장기준은 1945년에 정해진 것이다. 그 이후로 오늘날 치약, 치과 용품, 양치용액, 가공식품, 비타민제, 청량음료 등 추가적 원천으로부터 불소를 섭취하고 있음에도 불구하고 이 기준은 바뀐적이 없다.

불소는 기본적으로 효소 활동을 저해하고, 백혈구 활동을 둔화시키며, 따라서 면역 체계에 손상을 초래하는 독성물질이라는 것은 과학적으로 증명된 사실이다. 그러므로 비록 저농도라 할지라도 이 극히 다루기 조심스러운 물질을 장기적으 섭취할 때 건강상 장애가 우려된다고 보는 것은 매우 당연하다고 할 수 있다.

불소는 화학활성이 높아 반도체, 유리, 금속가공 등의 표면처리 및 세정제로 많이 사용되고 있으며, 배출에 관해서는 수질환경보전법에 기준이 정해져 있다. 불소를 함유하는 폐수는 배출사업장에 따라 SiF_6^{2-} , AlF_6^{3-} , BF_4^{-} 등의 착이온 상태로 용해되어 있는 경우도 있어 원활한 불소 처리를 위해서는 불소 화합물의 형성 방지뿐 만 아니라, 형성된 불소 화합물의 처리도 고려되어야만 한다.

일반적으로 고농도의 불소를 함유한 폐수처리는 대부분이 화학응집 처리에 의하여, 응집제로는 주로 소석회와 같은 칼슘 화합물을 첨가해 칼슘 화합물인 CaF_2 형태로 결합시켜 처리하는 화학응집 침전법이 사용되고 있다. 그러나 이 방법은 10ppm 이하 저농도 불소 제거에는 효과가 없다. 또한 이온교환수지법으로는 재생과정에서 불소 이온을 제거하는 확실한 기술이 아직까지 개발되지 않았다.

본 연구에서는 자체 개발된 금속산화물 촉매가 주입된 흡착제를 이용하여 수중의 저농도 불소를 흡착에 의해 제거하는 기술을 개발하고자 하였으며, 기초 실험을 통해 그 가능성을 타진하였다.

2. 실험

가. 흡착제 제조 : 일반적으로 널리 쓰이는 세라믹계 흡착제인 알루미나, 제올라이트, 실리카 등의 기본 원료들을 선정하여, 원료들의 조성 변화를 통해 기본 흡착제를 제조하였다. 제조한 기본 흡착제의 특성은 XRD(Rigaku Miniflex)와 BET(Micromeritics, ASAP 2010)를 사용하여 조사하였다. 이러한 기본 흡착제에 다양한 금속 산화물 촉매를 주입하여 다시 변형 흡착제를 제조하였다. 최종적으로 제조된 변형 흡착제를 이용하여 저농도 (10ppm) 불소 제어 실험을 하였다.

나. 불소 제어 : 10 ppm의 인공 불소 오염수(HF, BAKER, A.C.S Reagent)를 제조하여 회분식으로 불소 제어 실험을 수행하였다. 불소 인공 오염수 300mL에 자체 개발한 변형 흡착제를 사용하여 교반 침전반응을 수행하였다. 또한 일반적으로 저농도 불소 이온 제어에 가장 많이 쓰이는 음이온 교환수지를 이용하여 비교 실험을 수행하였다. 실험은 상온에서 진행하였고, 수온 평균은 26.5℃였다.

3. 결과 및 토론

원하는 물성을 지닌 흡착제를 제조하기 위해서 다양한 원료 조성에 따른 흡착제들의 기본 물성을 파악 위한 실험 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. 다양한 흡착제에 기본 물성

흡착제	Surface Area (m ² /g)	Av. Pore Volume (cc/g)	Av. Pore Diameter (nm)
A	55.9239	0.137259	9.11733
B	357.5052	0.446306	4.64332
C	97.9144	0.246308	7.67992
D	188.7280	0.585075	12.40039

그 결과 원료 조성에 따라 대부분의 경우 수 나노미터의 기공을 갖는다는 것을 확인할 수 있었다.

위에서 실험한 다양한 원료 조성으로 제조된 변형 흡착제를 이용해서 불소 이온의 제어 실험을 행한 결과를 Table 2에 나타내었다. 그 결과 흡착제 B의 조성이 경우가 가장 우수함을 알 수 있었다.

Table 2. 흡착제에 따른 10ppm F- 제거

흡착제	잔류 F-(10ppm)	흡착제	잔류 F-(10ppm)
A	4.58	C	7.61
B	1.49	D	4.02

B조성의 기본 흡착제에 다양한 금속 산화물 촉매를 주입하여 제조한 변형 흡착제를 사용한 저농도 불소 이온 제거 실험의 결과를 Table 3에 나타내었다.

그 결과 다양한 금속 산화물 중에서 B-9번 산화물이 가장 좋은 결과를 나타내었다.

Table 3. 다양한 금속산화물 촉매에 따른 10ppm F- 제거

금속산화물	잔류 F-(10ppm)	금속산화물	잔류 F-(10ppm)
B-1	1.49	B-6	10.00
B-2	9.88	B-7	10.01
B-3	10.00	B-8	9.88
B-4	9.92	B-9	0.42
B-5	9.54	B-10	9.24

Table 4는 흡착제를 제조하는 과정에서 열처리를 할 때의 적정 온도에 따른 결과를 나타내었다. 결과를 보면 열처리를 할 때의 온도가 500℃일 때 불소이온이 가장 많이 제거되었다.

Table 4. 열처리 온도에 따른 10ppm F- 제거

열처리 온도(℃)	잔류 F-(10ppm)
700	1.49
500	0.54
425	2.05
350	2.77

Fig. 1은 교반 시간에 따른 불소이온 제거의 영향을 살펴본 것이다. 흡착제의 양의 각각 0.5g 씩 첨가하였고 교반 후 30분 침전시켜 상등수의 농도를 측정하였다.

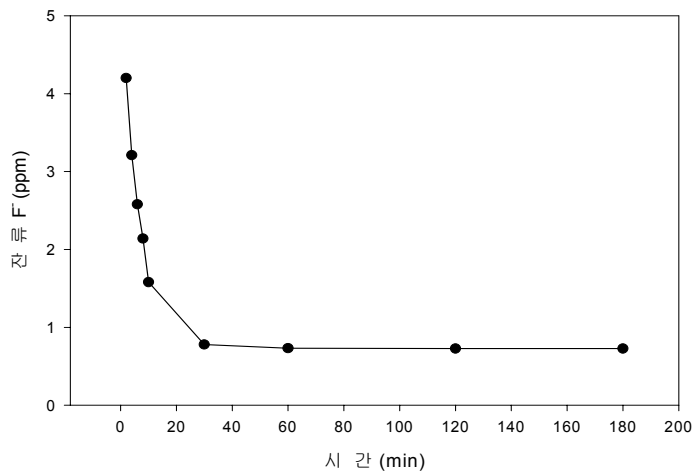


Fig. 1. 교반시간에 따른 10ppm F- 제거

그 결과 교반 시간이 증가 할수록 불소이온의 농도가 급속히 감소하여서 교반시간이 30분 일 때 불소이온의 제거율이 92.2%에 도달하다가 그 이후부터 커다란 변화가 나타나지 않았다.

Table 5는 저농도 불소이온 제거에 가장 많이 사용되고 있는 음이온 교환수지와 변형 흡착제의 주입량의 변화에 따른 결과를 비교한 것이다. 그 결과 동일한 양을 주입하였을 때 음이온 교환수지 보다 변형 흡착제가 저농도 불소 이온 제거에 더 탁월한 효과를 나타내는 것을 확인할 수 있었다.

Table 5. 흡착제량 변화 및 음이온 교환수지와 비교

흡착제 B-9	잔류 F-(10ppm)	음이온교환수지	잔류 F-(10ppm)
0.3g	1.19	1g	6.17
0.4g	1.45	5g	1.12
0.5g	0.74	6g	0.69
1 g	0.42	8g	0.39
5g	0.23	10g	0.31

이상의 결과를 가지고 기존 흡착제의 물성 개선을 위한 금속산화물 촉매를 다양하게 주입하여 흡착제를 제조할 수 있었고 변형 흡착제를 통해 저농도의 불소 제어를 할 수 있었다. 이 결과를 가지고 앞으로 더 나아가 복합 오염수에서의 저농도 불소 제어를 위한 최적화 연구를 통해서 흡착제 제조 기술 및 최적화 조건 확립에 따른 연구를 수행하고 있다.

4. 참고문헌

1. 광종윤 : Physico-Chemical Principle and Practice of Water Treatment, 지샘(1998).
2. 고광백, 김영관, 윤주환, 이병현, 임봉수, 임재명, 한무영 : 폐수처리공학, 동화기술 (2000).