

나노 크기 직철식 입자 피복 모레를 이용한 지하수내 비소 3기외 5기의 제거 기술 개발

고일원¹⁾, 이철효¹⁾, 이상우²⁾, 김주용²⁾, 김경웅²⁾

¹⁾(주)오이코스 · ²⁾광주과학기술원 환경공학과(iwko@oikos.co.kr)

<요약문>

Development of hematite-coated sand was evaluated for the application of the PRB (permeable reactive barrier) in the arsenic-contaminated subsurface of the metal mining areas. The removal efficiency of As(III) and As(V), the effect of anion competition and the capability of arsenic removal in the flow system were investigated through the experiments of adsorption isotherm, arsenic removal kinetics against anion competition and column removal. Hematite-coated sand followed a linear adsorption isotherm with high adsorption capacity at low level concentrations of arsenic (< 1.0 mg/l). When As(III) and As(V) underwent adsorption reactions in the presence of anions (sulfate, nitrate and bicarbonate), sulfate caused strong inhibition of arsenic removal, and bicarbonate and nitrate caused weak inhibition due to specific and nonspecific adsorption onto hematite, respectively. In the column experiments, high content of hematite-coated sand enhance the arsenic removal, but the amount of the arsenic removal decreased due to the higher affinity of As(V) than As(III) and reduced adsorption kinetics in the flow system. Therefore, the amount of hematite-coated sand, the adsorption affinity of arsenic species and removal kinetics determined the removal efficiency of arsenic in the flow system.

key word: arsenic, hematite-coated sand, permeable reactive barrier, anion competition, adsorption.

1. 서론

비소 및 중금속으로 오염된 토양 및 지하수 복원기술은 고정화 기술과 토양세척기술 및 반응벽체 기술이 대표적이다. 특히, 반응벽체 기술은 투수성 및 불투성의 반응벽체를 흡착 및 제거 물질을 충전하여 광역적인 오염을 막기 위해 사용되는 기술로서 오염물질의 이동을 제한하며 토양 및 지하수의 각각의 배수와 흐름을 막지 않는 환경친화적인 기술로 발전하고 있다 (USEPA, 1998a; DOE, 2000). 일반적으로 투수성 반응벽체를 적용할 때, 지중의 반응 충전물질의 입자 크기를 크게 증가시켜서 토양 및 대수층내 공극을 확대하여 투수성을 양호하게 한다. 그러나 충전물질의 반응성에 관계없이 입자크기를 확대하기 위한 공정 또는 제조과정이 수반되므로 높은 경제적 비용과 반응 표면적의 감소로 낮은 제거 효율을 야기하는 문제가 있다. 본 연구의 목적은 중금속 오염의 주요한 지역인 금속광산 일대의 비소로 오염된 토양 및 지하수의 복원에 적용하기 위해서 토양 및 지하수의 재이용을 가능케 하는 처리효율과 경제성을 높이는 충전제를 개발하는 것이다.

2. 본 론

실험 방법

반응벽체의 충전물질로 사용하는 적철석 피복 모래의 제조하였다. 3가의 철을 포함하는 염화철(FeCl_3)을 수산화나트륨(NaOH)과 1:3의 비율로 물과 함께 혼합하여 8일 동안 100°C 에서 정치시킨후 72 시간 동안 상온으로 서서히 냉각시켜 산화철인 적철석 콜로이드를 합성하였다. 합성한 산화철(적철석 콜로이드용액 약 1 g hematite/l)을 모래와 물과 함께 부피비로 1:5:10 (적철석 콜로이드용액:모래:물)으로 혼합하고 이온강도와 산도를 조절한 후 하루동안 70°C 의 온도에서 교반한후, 충분한 세척 및 건조 혹은 미건조상태의 충전물질로 사용하였다. 그리고, 모래에 적철석을 피복할때 최대 흡착량을 결정하기 위해서 표면전하에 큰 영향을 주는 최적 이온강도와 산도를 결정하였다.

제조한 적철석 피복 모래의 비소 제거 효율을 측정하기 위해 비소 3가와 5가 1ppm의 용액을 각각 피복되지 않은 순수한 모래와 부피비로 순수한 모래와 적철석 피복 모래를 1:25, 50, 75, 100의 비율로 균질하게 혼합하여 시험하였다. 혼합된 모래들을 직경 2.5cm 와 높이 10cm를 갖는 컬럼에 충전하고 비소의 음용수 기준치 $10 \mu\text{g/l}$ 가 초과 되는 유출수의 부피를 측정하였다. 이때 비소의 낮은 농도는 원자흡광분석기 (Perkin-Elmer ZL 5100)를 이용하여 미국 표준 폐수 및 자연수 분석 방법 (Standard method, 2001) 에 따라 분석하였다. 그리고, 실제 금속 광산일대에서 채취한 옥동과 동일 지하수에 비소 5가를 1.0 mg/l 으로 오염시켜서 경쟁음이온인 황산염, 질산염, 탄산염이 존재할 때 음이온 경쟁 영향을 살펴보았다.

결과 및 토의

적철석 피복 모래의 특성

적철석은 비소의 흡착제거에 높은 효율을 갖는 물질 중 열역학적으로 가장 안정한 화합물을 형성한다. 산화철의 결정구조에 따라 페리하이드라이트 (ferrihydrite), 괴사이트(goethite), 적철석(hematite) 등으로 구분되고 광물의 평형상 안정성의 순서는 나열한 바와 같으며, 합성한 적철석을 XRD를 이용해서 광물을 확인했다. 그리고 Electrophoresis로 측정한 입자의 크기는 평균 765 nm이며, N2-BET 표면 분석은 $17 \text{ m}^2/\text{g}$, PZC (point of zero charge) 는 9.2였다. 나노 크기의 적철석은 큰 표면적과 높은 반응성 때문에 경제적으로 충전 물질의 단가를 낮출 수 있다 (Cantrell and Kaplan, 1997; Lien et al., 1999).

비소의 흡착반응을 위한 충전 물질로써 적철석의 표면적을 갖고 모래의 양호한 투수성 ($>10^{-4} \text{ cm/s}$)을 유지하기 위해 적철석을 모래에 흡착시켰다. 적철석 피복 모래의 제조 원리는 표면 음전하를 띠는 모래와 강한 표면 양전하를 띠는 적철석의 흡착 반응을 최적 화학적 환경에서 유도하는 것이다. 표면 전하는 용액의 산도와 이온강도에 크게 영향 받는다 (Fig. 1). PZC 약 2를 갖는 석영은 약 산성 이상의 산도에서 표면음전하를 띠고 PZC 9.2를 갖는 적철석은 강한 표면 양전하를 띠기 때문에 정전기적으로 강한 인력에 의한 흡착 특성을 보여준다. 이때, 10 혹은 100 mM 의 이온강도에서 최대 흡착량을 보여주며, 중성의 산도에서 강한 흡착력을 보여주었다. 최적 흡착 조건은 산도 7과 이온강도 10 mM이었으며, 최대 흡착량은 약 1 mg hematite/g sand였다. 이들의 흡착 형태는 전자현미경 영상으로부터 모래의 주성분 광물인 석영과 장석이 적철석으로 피복됨을 확인했다 (Fig. 2).

비소 제거 배치 및 컬럼 실험

Figure 3는 1.0 mg/l 이하의 여러 농도의 비소 3가와 5가를 적철석 피복 모래를 이용해서 흡착량을 결정했다. 중성 산도의 용액에서 비소 5가가 비소 3가 보다 흡착량이 높았으며, 흡착하는 양의 높을수

록 산도의 증가를 보인다. 이로부터 적철석의 비소 결합은 표면의 수산물기와의 리간드 교환반응을 통해서 비소의 토양 및 지하수로의 이동이 제한할 수 있다 (Jain et al., 1999).

컬럼에서 비소 3가 (a) 와 5가 (b) 의 제거 효율을 평가하기 위한 흡착제거 결과에서 (Fig. 4), 비소 3가는 비소 5가보다 음용수 기준치를 더 빨리 초과했고, 적철석 피복 모래의 혼합정도가 클수록 기준치를 초과하는 유출수의 부피가 더 컸다. 이때, 50%이상의 혼합비를 갖는 적철석 피복 모래의 경우 유출수의 기준치 도달시 높은 비율의 혼합정도는 큰 차이를 보이지 않았다. 따라서 높은 비율로 구성된 충전물질을 통과하며 잔류하는 시간이 주요한 인자로 작용할 수 있음을 보여주고 경제적 비용을 감소시킬 수 있다.

본 연구의 현장 적용을 위해서 옥동광산과 동일광산 일대에서 채취한 지하수에 비소 5가를 1.0 mg/l로 오염시켜서 경쟁음이온인 황산염, 질산염, 탄산염이 존재할 때와 비교로써 음용수 기준치를 초과하기 시작하는 부피를 측정하였다. 채취한 옥동과 동일 지하수는 비소와 경쟁하는 황산염, 질산염, 탄산염 등의 음이온이 존재하며, 황산염 10 mM이 존재할 때 유출수의 음용수 기준치 도달 부피가 유사하였다 (Fig 5).

3. 결론

철산화물의 흡착특성으로 가지며 모래의 투수성을 유지할 수 있는 적철석 피복 모래의 제조는 중성의 산도에서 이온강도 조절로 쉽게 제조 할 수 있었다. 이 충전 물질은 투수성 반응 벽체에 활용하기에 적합하며, 비소흡착 제거하여 안정한 화합물을 형성하는 적철석의 활용 될 수 있다. 그리고 경쟁 음이온의 영향과 충전 물질의 양 및 지하수의 유동적인 환경에서 비소의 흡착반응속도등이 투수성 반응 벽체 설계시 고려 대상이 된다.

4. 참고문헌

- Jain, A., Raven, K.P., Loeppert, R.H. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH-release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.*, 33(8), 1179-1184.
- Clesceri, S., Eaton, A.D. and Greenberg, A.E., 2001. *Standard methods for examination of water and wastewater*, Washington D.C.
- Cantrell, K.J. and Kaplan, D.I., 1997, Zero-valent iron for the in-situ remediation of selected metals in groundwater. *J. of Environ. Engineering*. 123, 499-505.
- Lien, H.-L., Zhang, W.-X., 2001. Nanoscale iron particles for complete reduction of chlorinated ethane. *Colloids Surface*, 191, 97-105.
- DOE, Permeable Reactive Treatment (PeRT) Wall for Rads and Metals. DOE-EM-0557, 2000.
- U.S. EPA., Innovative Technology Evaluation Report. EnviroMetal Technologies, Inc.: Metal-Enhanced Dechlorination of Volatile Organic Compounds Using an In-Situ Reactive Iron Wall. 105 pp. EPA-540-R-98-501, 1998.

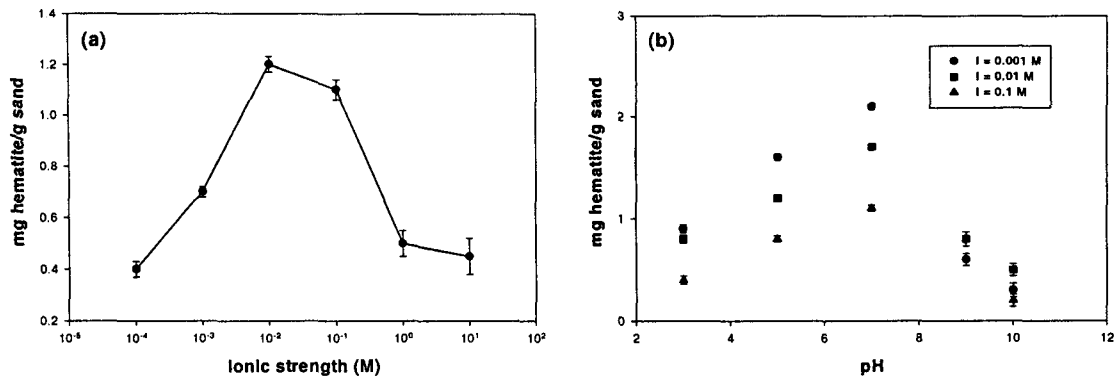


Figure 1. Optimal conditions of ionic strength (a) and pH (b) for preparation of hematite-coated sand

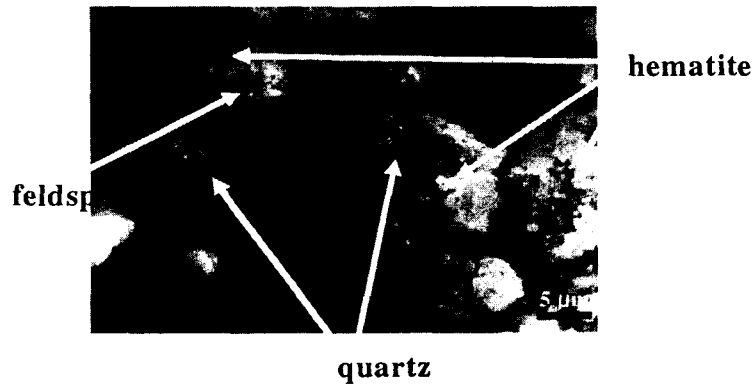


Figure 2. SEM image of hematite coated sand

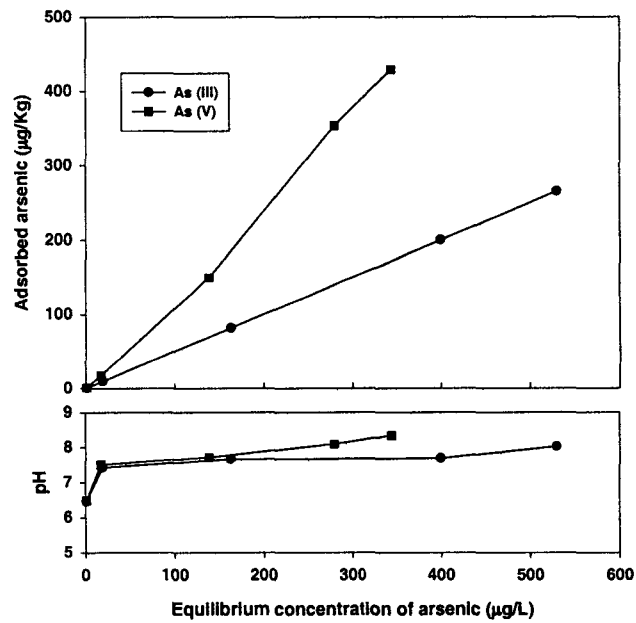


Figure 3. Batch isotherms of As(III) and As(V) adsorption onto hematite-coated sand

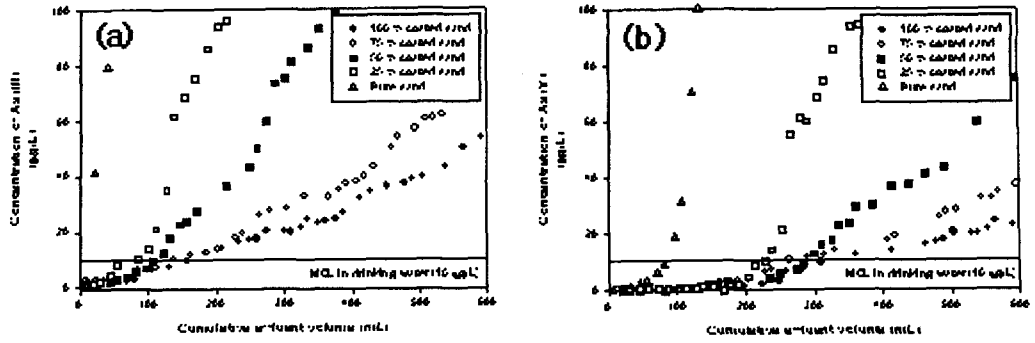


Figure 4. Column removal of As(III) and As(V) onto hematite-coated sand

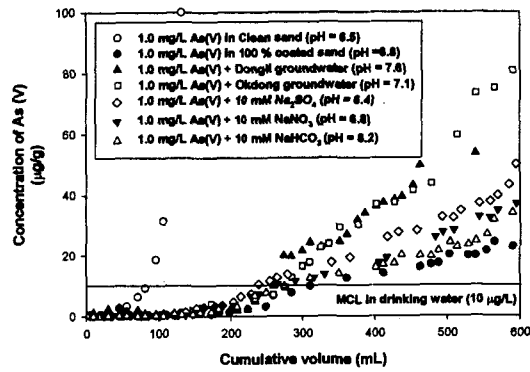


Figure 5. Column removal of As(V) in Dongil and Okdong groundwater