

표면 처리한 Sea sand를 이용한 Se(IV) 제거 -Zeta potential을 통한 Fe(III)간의 반응 메카니즘 연구-

박 상 원 · 강 혜 정
계명대학교 환경과학대학
(1998년 9월 21일 접수)

Removal of Se(IV) by the Fe(III)-impregnated Sea sand -Zeta potential approach to depict the binding between Fe(III) and Sea sand-

Sang-Won Park and Hye-Jung Kang

Faculty of Environmental Science and Engineering, Keimyung University
(Manuscript received 21 September, 1998)

Iron hydroxides are good adsorbents for uncomplexed metals, some metal-ligand complexes and many metal oxyanions.

However, their adsorption properties of these precipitations are not fully exploited in wastewater treatment operations because of difficulties associated with their separation from the aqueous phase.

This study describes experiments in which iron hydroxides were coated onto the surface of ordinary adsorbents(Sea sand) that are very resistant to acids, The coated adsorbents were used in adsorption of oxyanionic metals.

The process was successful in removing some anions such as $\text{SeO}_3(-\text{II})$ over a wide range of metal concentrations and sorption of oxyanionic metals increased with decreasing pH.

Formation of two surface complexes for oxyanionic metals adsorption on iron hydroxides comprise (1) complexation of the free anion by a positively charged surface site, and (2) protonation of the adsorbed anion (or alternatively adsorption of a protonated form from solution)

The coated adsorbents are inexpensive to prepare and could serve as the basis of a useful oxyanionic metal removal.

Key word : coating, iron hydroxides, oxyanionic metals, adsorption

1. 서 론

급속한 경제 성장으로 산업폐수 중 상당량 차지하고 있는 중금속 이온 함유 폐수는 생활 환경을 오염시킬 뿐만 아니라 인체에 축적되어 급성 또는 만성 중독 현상을 일으켜 인체에 치명적 피해를 미친다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.

반도체와 같은 첨단산업 공업 폐수의 방출에 따른 오염으로 세레늄 등의 음이온 중금속의 오염도는 매우 심각한 우려를 보이고 있다.

공업적으로 쓰이는 착색제, 정류기, 합금 재료 등의 제조나 각종 금속을 정련할 때 부산물로 생성되는 세레늄은 체내에 축적될 경우 빈혈이나 발병을 일으킬 뿐만 아니라 중독 증상을 나타내는 등 치명적 독성을 가지고 있어 제거의 필요성이 절실하다 하겠다.

일반적으로 알려진 중금속의 처리 방법은 침전법(Precipitation), 흡착법(Adsorption), 이온교환법(Ion Exchange),

역삼투압법(Reverse Osmosis) 등이 있다.

침전법은 미량으로 존재하는 중금속의 제거가 어려우며, 흡착법은 가격이나 성능 그리고 수명 등에 문제가 있으며, 이온교환법은 선택성이 없을 뿐만 아니라 경제적인 문제점이 있으며, 역삼투압법은 시설 설비에 많은 비용이 든다.¹⁾

한편 이들 방법들은 주로 양이온 중금속의 제거에 중점을 두어 세레늄과 같은 음이온 중금속 제거를 위한 처리법으로는 적용이 어려운 실정이다. 또한 대부분의 흡착제는 음전하를 띠는 표면특성으로 인해 음이온 중금속인 세레늄 등의 제거에 어려움이 있다(Fig. 1).

철염은 주로 중금속 처리 과정에서 응집제로서 첨가되어지며 약알칼리성에서 침전물을 형성하여 중금속 제거에 뛰어난 흡착제로서 작용한다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. 하지만 철침전물은 물에서 분리가 어려워 슬러지 부피와 처분 비용을 증가시키므로 효율적인 중금속 제거

를 위해 과량의 철이 요구되지만 슬러지 처리에서는 최소한의 양이 요구된다.

이러한 문제점을 해결하기 위한 방안으로 Edward와 Benjamin²⁾은 철산화물에 오염 물질인 중금속을 흡착한 후 차후 폐수 처리의 이용을 위해 중금속을 분리하여 흡착제의 재사용을 보고하였다.²⁾ 하지만 중금속에 대한 Fe(III)의 높은 친화력에도 불구하고 bulky, 무정형의 수화된 형태로 존재하며 매우 낮은 수화 전도도를 가진 물리적 특성으로 인해 이온교환 매체로서 폭넓게 사용되지는 않고 있다.

이러한 문제점을 해결하기 위해 최근 들어 선진 외국의 경우 흡착제의 Fe(III) 표면 개질에 의한 음이온 중금속 제거에 관한 연구가 수행되고 있다. Edward와 Benjamin²⁾은 Sea Sand와 Fe(III)를 550℃의 고온에서 반응시켜 Sea sand 표면을 철산화물로 표면 개질하여 음이온 중금속을 제거하였으며 처리한 Sea sand는 심한 마찰뿐만 아니라 산성에서도 매우 안정하다고 보고하였다. Satpathi와 Chaudhuri,³⁾ Ramberg⁴⁾는 철산화물로 표면 개질한 Sea sand를 사용하여 전기 도금한 세척액으로부터 중금속과 상수 공급원에서의 비소의 흡착 가능성을 나타낸다고 하였다.

국내에서는 흡착제의 표면 개질에 관한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구는 Sea Sand를 기초재료로 이용하여 Fe(III) 표면 개질을 통한 처리 기술의 개발을 통해 음이온 중금속의 흡착특성을 규명하여 음이온 중금속 제거에 관한 대체 기술의 가능성과 저온 처리 기술의 가능성을 검토하였다. Fe(III) 표면 처리한 흡착제를 이용하여 회분식 흡착실험을 수행하였으며, 그 결과를 표면 개질한 흡착제의 전기적 특성과 비교하여 고찰하였고, 흡착제, pH 및 농도 등 이들 주요 인자가 $SeO_3(-II)$ 의 흡착 제거에 미치는 영향을 정량적으로 규명하여 표면 처리한 흡착제와 음이온성 중금속이온에 대한 반응 메커니즘을 밝히고자 한다.

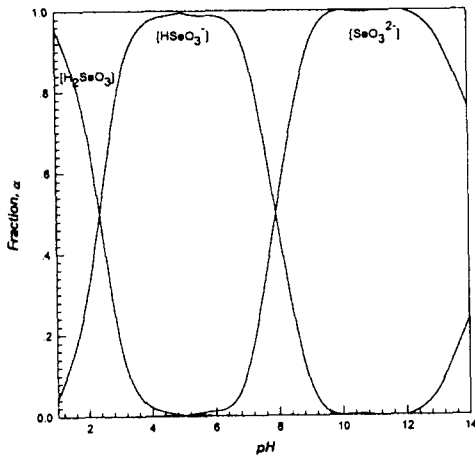


Fig. 1. Species distribution of Selenite. $C_{T,Se} = 10^{-5}M$

2. 실험

2.1. 흡착제 표면의 Fe(III) 처리

흡착제(Sea Sand)에 Fe(III)를 가하여 NaCl로 이온강도를 조절하여 시료용액을 만들어 50ml 폴리에틸렌 병에 넣은 후 0.1M HNO_3 와 0.1M NaOH용액으로 pH를 조절하였다. 각 시료를 실온에서 12시간 교반하여 흡착시킨 후 최종 pH를 측정하고 0.45 μm filter로서 여과한 후 여액을 취해 잔류 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma, Jobin Yvon 38S)로 분석하여 흡착량을 구하였다.

2.2. 흡착제의 표면 특성

흡착제(Sea Sand)의 제타 전위측정은 Zeta master (Malven Instruments, England)를 사용하여 전기장내에서 콜로이드 입자의 이동 속도를 측정하므로써 제타 전위를 측정하였다.

0.01M NaCl용액 500ml에 흡착제 0.1g를 가한 것과 여기에 Fe(III)를 더한 용액을 각각 교반하면서 제타 전위를 측정하여 Fe(III) 표면처리 전·후를 비교 분석하였다.

pH는 0.1M HNO_3 와 0.1M NaOH로 pH범위 3~10으로 조정하였으며, Fe(III)로 표면 처리한 흡착제의 결합 형태를 SEM(Scanning Electron Microscopy, AMRAY 1810)에 의한 측정을 통해 조사하였다.

2.3. Fe(III) 표면 처리에 의한 음이온 중금속 흡착

표면 처리한 흡착제(Sea Sand)에 의한 음이온 중금속인 $SeO_3(-II)$ 의 흡착실험은 50ml 폴리에틸렌 병에 Fe(III)로 표면 처리한 흡착제와 $SeO_3(-II)$ 를 정량 투입한 후, 0.1M HNO_3 와 0.1M NaOH용액으로 pH를 조정하여 일정 시간(12hr)동안 교반하여 평행에 도달시킨 수용액을 0.45 μm filter로 여과한 후 용해되어 있는 $SeO_3(-II)$ 농도를 ICP(Inductively Coupled Plasma)로 분석하여 최초 농도와의 비교함으로써 총 물질수지를 확인한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 Fe(III) 표면 처리

대부분의 흡착제는 음전하를 띠는 표면특성으로 인해 음이온 중금속 제거에 효과적이지 못하므로 Fe(III)를 이용하여 흡착제(Sea Sand)의 표면 개질을 시도하였다.

Fig. 2는 Fe(III) 주입에 따른 흡착제의 Fe(III) 코팅율을 나타낸 것이다. 흡착제는 $5 \times 10^{-5}M$ Fe(III)의 경우 pH 4이상에서 100%에 가까운 코팅율을 보였으며, $10^{-4}M$ 로 농도를 증가시킨 경우에도 전 pH범위에서 거의 100%의 코팅율을 나타내었다.

용액상에서 고체표면에의 상이동은 : (1) 표면흡착 또는 수화된 이온의 결정 형성 (2) 가수분해 또는 중합체에 의한 중들(species)의 표면결정 형성 (3) 용액에서 생성된 콜로이드와 같은 수산화물 불균일 응집 흡착으로 설명할 수 있다.

Hydroxo 철(III)착물과 가수분해 생성물은 철이온(III)의 용해도에 영향을 미치므로 Fe(III)시스템에서 $Fe(OH)_{3(s)}$ 의 침전 영역은 Fe(III)의 농도가 $5 \times 10^{-5}M$ 인 경우 pH 3.2인 영역에서부터 형성되기 시작하며, Fe(III)의 농도가 $10^{-4}M$

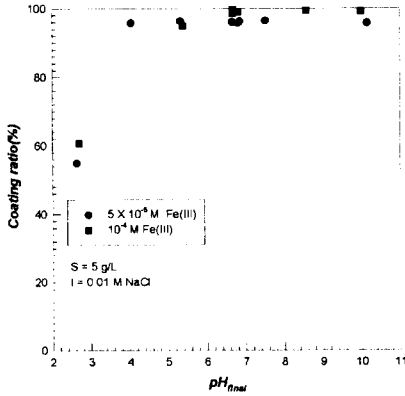


Fig. 2. Impregnation of Fe(III) onto Sea sand as a function of pH.

인 경우 pH 2.8인 지점에서 Fe(OH)_{3(s)} 침전이 형성되는 경계면임을 알 수 있다.⁵⁾

따라서 Fig. 2에서 나타난 pH 4이상에서 100%에 가까운 Fe(III) 코팅율은 흡착제 표면에 Fe(OH)_{3(s)}의 침전 현상과 관련 있는 것으로 보인다.

흡착제의 농도에 관계없이 5 × 10⁻⁵ M Fe(III)의 표면 코팅율은 전 pH범위에서 100%에 가까운 결과를 보였으며, 10⁻⁴ M Fe(III)의 경우에도 같은 양상을 보이는 것으로 보아 Fe(OH)_{3(s)}로 표면 처리가 이루어짐을 예상할 수 있다. Fe(III)로 처리된 흡착제의 이용에 결정적 영향을 미칠 안정성 평가를 위해 Fe(III)를 흡착제에 코팅한 후 처리된 흡착제를 pH 1~2의 세정액에서 용출하여 탈착된 Fe(III) 농도를 측정된 결과는 Fig. 3과 같다. Fe(III)로 표면 처리한 흡착제는 pH 1~2인 강산에서 매우 안정함을 알 수 있었다. Fe(III)의 농도가 각각 5 × 10⁻⁵ M, 10⁻⁴ M일 때 pH 3부근에서 Fe(OH)₃의 침전이 형성되는 경계면으로 Fig. 3에서 Fe(III)의 용출이 거의 일어나지 않은 것으로 보아 흡착제와 Fe(III)의 반응을 통해 Fe(III) 용해도 곱이 낮아진 것임을 알 수 있다.

이와 같이 Fe(III)로 처리한 흡착제의 낮은 용해도 곱은

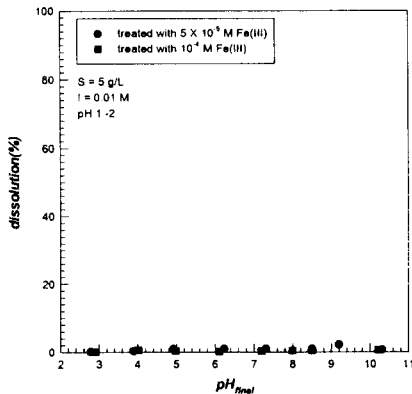


Fig. 3. Dissolution of Fe(III)-impregnated Sea sand as a function of pH at pH 1-2.

로 인해 흡착제로서의 이용 가능성을 시사해 준다고 할 수 있다.

3.2. Fe(III) 표면 처리한 흡착제의 표면특성 규명

이온의 흡착은 전하와 전위의 분포에 의해 영향을 받으며 전위분포는 입자 사이에서 작용하는 에너지를 결정한다

흡착은 수용액 중 흡착제의 전기적 표면특성과 흡착질의 용액온적 특성에 의해 결정되므로 Fe(III)로 처리한 흡착제(Sea Sand)의 전기적 표면특성을 조사하기 위해 pH에 따른 표면전위를 측정하였다.

Fig. 4는 이온강도를 0.01M NaCl로 고정한 0.2g/L의 흡착제를 5 × 10⁻⁵ M Fe(III)로 처리시키기 전과 처리시킨 후의 제타 전위를 측정된 결과이다. 대부분의 흡착제와 같이 전 pH영역에서 음전하를 띄었으나, 5 × 10⁻⁵ M Fe(III)로 표면 처리한 흡착제는 전 pH영역에서 표면전위가 증가하여 중성이하의 영역에서 20mV로 표면전위의 큰 증가를 보였다.

Fig. 4에서와 같이 5 × 10⁻⁵ M Fe(III)로 표면 처리한 흡착제의 전위는 pH가 증가함에 따라 양전위에서 음전위로 감소함을 알 수 있다.

전위가 0인 pH를 pH_{ZPC}(zero point of charge)라 하며, 표면 처리한 흡착제의 pH_{ZPC}는 7.21로 흡착제의 Fe(III) 표면처리로 인해 pH_{ZPC}의 증가와 표면전위의 상승을 초래함을 알 수 있었다.

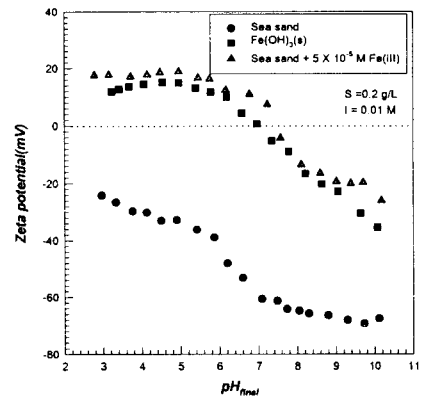


Fig. 4. The Zeta potential of Sea sand with Fe(III) as a function of pH.

Fe(III)로 처리한 흡착제는 pH 7.5이하에서는 표면전위가 양전하를 띄어 음이온인 Se(IV)의 흡착이 가능함을 예상할 수 있다.

Fig. 4의 표면전위 측정에서 5 × 10⁻⁵ M Fe(III)에 의해 표면 처리된 흡착제의 전위는 Fe(OH)_{3(s)}의 제타 전위와 거의 일치하고 있어 흡착제에 Fe(OH)_{3(s)}의 형태로 표면 처리됨을 확인할 수 있었다.

Fig. 5에서 Fe(III)로 표면 처리한 흡착제의 표면 형태를 조사하기 위해 처리하지 않은 흡착제와 Fe(III)로 처리한 흡착제의 입자를 2000배 확대하여 나타낸 SEM 사진이다.

처리하지 않은 흡착제와는 달리 Fe(III)로 처리한 흡착제의 표면은 cluster 형태의 새로운 표면을 확인 할 수 있으며 이는 Fe(OH)_{3(s)}의 침전형성으로 해석할 수 있다.



Fig. 5. SEM micrographs of Sea sand : a, raw : b, treated.

3.3. Fe(III) 표면 처리한 흡착제의 SeO₃(-II) 흡착특성

Fig. 6은 Fe(III) 처리전과 처리후의 흡착제(Sea Sand)에 의한 음이온인 10⁻⁵M SeO₃(-II)의 흡착율을 나타낸 결과이다. 흡착제의 SeO₃(-II) 흡착은 전 pH 영역에서 흡착이 거의 일어나지 않았으나 5×10⁻⁵M Fe(III)로 표면 처리한 흡착제는 pH 3부근에서 40%이상의 제거율을 보였으며, Fe(III)의 농도를 10⁻⁴M로 증가시킨 결과 pH 3부근에서 60%이상의 흡착율을 나타내었다.

Fig. 6에서 처리하지 않은 흡착제는 Fig. 1에서 나타난 바와 같이 수용액상에서 pH 3부근에서부터 음전하를 띠는 SeO₃(-II)와의 정전기적 반발력으로 인해 흡착이 거의 일어나지 않아 낮은 제거율을 보였으나, Fe(III)로 처리한 흡착제는 양전하로 표면전위가 증가하여 SeO₃(-II)의 높은 흡착율로 인해 음이온 중금속 흡착제로서의 가능성이 있음을 알 수 있다.

3.4. 표면 처리한 흡착제와 음이온 중금속의 반응 메카니즘

Fe(III)로 표면 처리한 흡착제(Sea Sand)의 SeO₃(-II) 흡착을 이해하기 위해 반응 메카니즘을 규명하고자 하였다.

본 연구에서는 0.01M 이온강도에서 Fe(OH)_{3(s)}로 표면

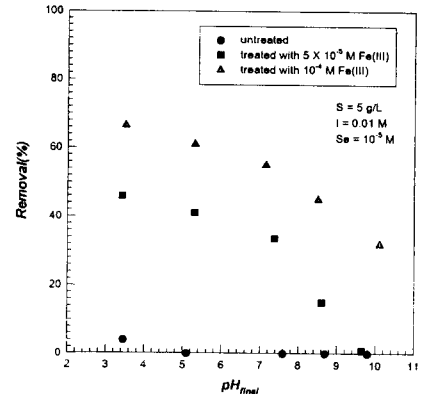


Fig. 6. Removal of Selenite by Fe(III)-impregnated Sea sand as a function of pH.

처리한 흡착제의 양쪽성 반응을 식 (1~2)로 나타낼 수 있다.⁶⁾

Fe(III)로 표면 처리한 흡착제(S)의 수화된 형태를 SOH₂⁺, SOH, SO⁻로 나타낼 수 있으며, SOH₂⁺는 수화된 흡착제의 표면전위가 양전하, SOH는 중성, SO⁻는 음전하를 의미한다.

$$SOH_2^+ \xrightleftharpoons{K_{a1}} SOH + H^+ \quad K_{a1}^{int} = \frac{[SOH] \cdot [H^+]}{[SOH_2^+]} \quad (1)$$

$$SOH \xrightleftharpoons{K_{a2}} SO^- + H^+ \quad K_{a2}^{int} = \frac{[SO^-] \cdot [H^+]}{[SOH]} \quad (2)$$

알칼리 적정을 통해 [SOH₂⁺], [SOH], [SO⁻]는 표면전위와 표면밀도로 나타낼 수 있다.

$$[SOH_2^+] = \frac{\sigma_+}{B} \quad (3)$$

$$[SOH] = \frac{\sigma_0}{B} \quad (4)$$

$$[SOH_2^-] = \frac{\sigma_-}{B} \quad (5)$$

식 (3~5)를 식(1~2)에 대입하여 정리하면 식 (6~7)과 같은 1차 방정식을 얻을 수 있다.^{7,8)}

이 1차 방정식의 기울기와 y절편을 구하면 K_{a1}^{int}, K_{a2}^{int}, N_s 값을 알 수 있다.⁹⁾

$$\frac{1}{[H^+]} = N_s \cdot \frac{1}{K_{a1}^{int}} \cdot \frac{1}{\sigma_+} - \frac{1}{K_{a1}^{int}} \quad (6)$$

$$[H^+] = K_{a2}^{int} \cdot N_s \cdot \frac{1}{\sigma_-} - K_{a2}^{int} \quad (7)$$

$$N_s = [SOH_2^+] + [SOH] + [SO^-]$$

$$= \frac{[SO^-] \cdot [H^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[SO^-] \cdot [H^+]}{K_2} + [SO^-]$$

$$= [\text{SO}] \left(\frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} + \frac{[\text{H}^+]}{K_2} + 1 \right)$$

$$= [\text{SO}] \cdot D \quad (8)$$

표면 처리한 흡착제의 표면 반응기의 분율은 식 (5)로부터 구할 수 있으며 그 식은 다음과 같다.

$$\alpha_{\text{SOH}_2} = \frac{1}{D} \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2} \quad (9)$$

$$\alpha_{\text{SOH}} = \frac{1}{D} \cdot \frac{[\text{H}^+]}{K_2} \quad (10)$$

$$\alpha_{\text{SO}} = \frac{1}{D} \quad (11)$$

식 (6~8)에 의하여 pH에 따른 처리한 흡착제의 표면 반응 화학종의 분율은 Fig. 7과 같다.

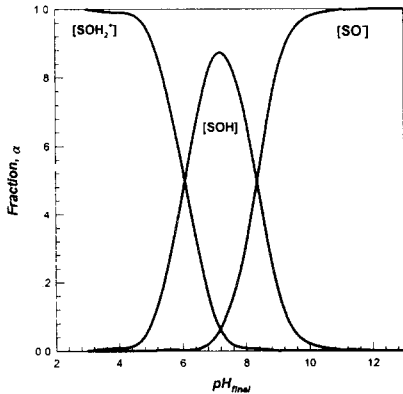


Fig. 7. Surface sites of Fe(III)-impregnated Sea sand as a function of pH.

pK_{a1} , pK_{a2} 는 각각 6.08, 8.35로 pH 5이하에서는 주로 SOH_2^+ 형태로 존재하고, 중성영역에서는 SOH, pH 10이상에서는 SO^- 형태로 존재함을 알 수 있었다.

Fe(III)로 처리한 흡착제의 $\text{SeO}_3(-\text{II})$ 흡착은 다음의 3가지 반응으로 $\text{S}(\text{SeO}_3)$ 의 강한 결합과 $\text{SOH}_2^+ - \text{HSeO}_3^-$ 와 $\text{SOH}_2^+ - \text{SeO}_3^{2-}$ 의 약한 결합에 의한 착물 형성으로 해석할 수 있다.

• Inner-sphere complexes



• Outer-sphere complexes



$\text{SeO}_3(-\text{II})$ 의 반응기구는 앞서 설명한 $\text{SeO}_3(-\text{II})$ 제거 실험 결과(Fig. 6)와도 동일한 일치를 보이고 있으며, Fe(III)로 처리한 흡착제가 산성영역(SOH_2^+) 및 중성영역(SOH)에서 $\text{SeO}_3(-\text{II})$ 의 흡착이 일어남을 알 수 있었다.

5. 결론

Fe(III)로 표면 처리한 흡착제(Sea sand)에 의한 음이온 중금속인 $\text{SeO}_3(-\text{II})$ 의 흡착특성을 규명하고자 한 것으로 다음과 같은 결론을 얻었다

- 1) $5 \times 10^{-5} \text{M}$, 10^{-4}M Fe(III)를 주입한 경우 흡착제에 대한 Fe(III) 코팅율은 거의 100%로 나타났고, 이는 흡착제 표면에 $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 침전으로 이루어진다.
- 2) 흡착제의 표면전위는 음전하를 띄었으나 Fe(III)로 표면 처리시킨 흡착제는 pH7 이하의 영역에서 양전하로 표면전위의 증가를 보였다.
- 3) Fe(III)로 표면 처리한 흡착제는 pH 1~2인 강산에서 매우 안정함을 알 수 있었다.
- 4) 흡착제 단독으로 처리했을 경우 Se(IV)의 흡착은 전 pH영역에서 거의 일어나지 않았으나, $\text{Fe}(\text{OH})_{3(s)}$ 로 표면 처리된 흡착제는 pH 3부근에서 가장 높은 제거율을 나타내었으며 pH가 증가함에 따라 제거율은 점차 감소하는 경향을 보였다.
- 5) 처리한 흡착제의 $\text{SeO}_3(-\text{II})$ 흡착반응은 $\text{S}(\text{SeO}_3)$ 의 강한 결합과 $\text{SOH}_2^+ - \text{HSeO}_3^-$ 와 $\text{SOH}_2^+ - \text{SeO}_3^{2-}$ 의 약한 결합에 의한 착물 형성으로 해석할 수 있었다.

참 고 문 헌

- 1) Franklin, L. Burton and George Tchobanoglous, 1991, Wastewater Engineering, 3rd ed., Metcalf & Eddy, Inc., 314-324.
- 2) Edwards, M. A. and M. M. Benjamin, 1989a, Regeneration and reuse of iron hydroxide adsorbents in treatment of metal bearing wastes. J. Water Pollut, Control Fed., 61, 481-490.
- 3) Satpathy, J. and M. Chaudhuri, 1995, Treatment of cadmium-planting and chromium-planting wastes by iron oxide-coated sand. Water Environ, Res., 67, 788-790.
- 4) Ramberg, S., 1995, Arsenic removal in a direct filtration plant. Presented at the National Meeting of the American Water Works Assoc., Anaheim, CA, June.
- 5) Snoeyink and L. Vernon, 1980, Water Chemistry, John Wiley & Sons. Interscience, 262~268.
- 6) Davis, J. A. and J. O. Leckie, 1979, Surface Ionization and Complexation at the Oxide/Water Interface : III. Adsorption of Anions, J. Colloid Interface Sci., 74(1), 32~43.
- 7) Vernon, L. Snoeyink and David Jenkins, 1980, Water Chemistry, Wiley Interscience, New York, 125~156.
- 8) Werner, Stumm and James J. Morgan, 1981, Aquatic Chemistry, 2nd ed., Wiley Interscience, New York, 171~178.
- 9) Park, S. W., 1987, Specific Chemical Reactions at the Cadmium Sulfide-Water Interface, Ph.D Thesis, University of Delaware.