

비소오염지하수의 현장처리기술동향: 리뷰

방선백* · 최은영 · 김경웅

광주과학기술원 환경공학과 지질환경 비소제어 연구실

Treatment Technologies for Arsenic Removal from Groundwater: review paper

Sunbaek Bang*, Eun Young Choe and Kyoung-Woong Kim

*Arsenic Geoenvironmental Laboratory (NRL), Department of Environmental Science and Engineering,
Gwangju Institute of Science and Technology, Gwangju 500-712, Korea*

Arsenic is a significantly toxic contaminant in groundwater in many countries. Numerous treatment technologies have been developed to remove arsenic from groundwater. The USEPA recommends several technologies as the best available technology (BAT) candidates for the removal of arsenic. Based on the USEPA classification, arsenic treatment technologies can be divided into four technologies such as precipitation, membrane, ion exchange, and adsorption technology. The recent amendment of arsenic drinking water standard from 50 to 10 $\mu\text{g/L}$ in the United States have impacted technology selection and application for arsenic removal from arsenic contaminated groundwater. Precipitation technology is most widely used to treat arsenic contaminated groundwater and can be applied to large water treatment facility. In contrast, membrane, ion exchange, and adsorption technologies are used to be applied to small water treatment system. Recently, the arsenic treatment technology in the United States and Europe move towards adsorption technology to be applied to small water treatment system since capital and maintenance costs are relatively low and operation is simple. The principals of treatment technologies, effect factors on arsenic removal, arsenic treatment efficiencies of real treatment systems are reviewed in this paper.

Key words : arsenic, treatment technology, precipitation, membrane, ion exchange, adsorption

전 세계적으로 수많은 나라의 지하수에 용존 되어있는 비소는 매우 독성이 강한 오염물질이다. 이로 인해서 지하수에 있는 비소를 제거하기 위한 수많은 처리기술들이 개발되고 있다. 미국 환경청에서는 비소를 처리하기 위한 가장 적합한 기술로써 여러 가지의 기술들을 추천하고 있다. 미국 환경청의 분류를 기준으로 비소처리기술은 침전, 멤브레인, 이온교환 및 흡착의 네 가지 처리기술로 나눌 수 있다. 미국에서 최근 50 $\mu\text{g/L}$ 에서 10 $\mu\text{g/L}$ 로의 비소 음용수 기준의 개정은 비소오염지하수에 있는 비소를 제거하기 위한 기술의 선택과 적용에 많은 영향을 주고 있다. 침전기술은 비소처리를 위해서 가장 많이 이용되는 기술로 대규모 수처리 설비로 비소를 처리하는데 적용할 수 있는 있지만, 멤브레인, 이온교환 및 흡착기술은 소규모 수처리 시설에 사용된다. 최근에 미국과 유럽에서는 설치비와 유지비가 적고 운전이 간편한 흡착기술을 이용한 소규모 비소처리 시설에 많은 관심을 가지고 있는 추세이다. 비소로 오염된 지하수를 처리하기 위한 처리기술들의 원리와 비소제거에 영향을 미치는 인자 및 실제 처리시설들의 비소처리효율을 본 논문에서 소개하고자 한다.

주요어 : 비소, 처리기술, 침전, 멤브레인, 이온교환, 흡착

1. 서 론

전 세계적으로 비소로 오염된 지하수가 계속적으로 발견되고 있다. 비소의 오염은 대만, 인도, 방글라데시,

베트남, 중국 등을 포함한 아시아 지역뿐만 아니라 캐나다, 미국, 멕시코, 칠레, 아르헨티나 등의 북남미 지역과 독일 등의 유럽지역까지 퍼져있는 실정이다 (Smedley and Kinniburgh, 2002; Driehaus, 2002).

*Corresponding author: sbang@gist.ac.kr

비소로 오염된 지하수를 음용수로 사용하면 간, 콩팥, 폐, 피부암 등의 발병 가능성이 높다고 보고되고 있다 (Wang *et al.*, 2002). 이러한 비소의 오염원은 광산지역의 침출수, 화학공장에서의 침출수 등으로 인한 인위적인 오염과 지질학적인 원인으로 생기는 자연발생적 오염으로 나눌 수 있다. 특히 전세계적으로 문제가 되고 있는 부분은 자연발생적 오염으로, 비소를 함유하고 있는 철산화물의 환원작용 또는 비소를 함유하고 있는 황화합물의 산화작용 등에 의해 발생되고 있다. 1950년대에 대만에서 발생한 흑족병(blackfoot disease)은 자연발생비소로 오염된 지하수에 원인이 있었다. 또한 1990년대에는 인도 서벵갈 지역에서 비소로 오염된 지하수를 식수로 사용한 20만 명 이상의 사람들에게서 비소중독현상이 나타났고, 방글라데시에서는 현재도 70만 명 이상이 비소오염지하수를 음용하고 있어 비소중독의 위험에 노출되어 있다. 더욱이 방글라데시의 약 5백만 개의 펌프우물 중 3백만 개 이상이 비소로 오염되어 있다(Lepkowsk, 1999). 2001년 미국 비소음용수 기준이 발표되기 전의 보고서에 의하면, 비소음용수 기준을 $50 \mu\text{g/L}$ 에서 $10 \mu\text{g/L}$ 로 강화할 경우에 약 1,100만 명에게 수도수를 공급하는 5.5%의 정수처리장이 새로운 기준에 적합하지 않을 것으로 보고되었다(USEPA, 2000a). 또한 4,200만 명의 사람들이 미국에서 지하수를 식수로 사용하고 있어, 더 많은 사람들이 비소오염 가능성에 노출되어 있다(Solley *et al.*, 1998).

지하수에서 비소가 지속적으로 발견되면서 비소오염 지하수를 처리하기 위한 현장처리기술도 발전되고 있다. 이러한 현장처리기술 중에서는 이미 현장규모와 파일럿규모로 운영되고 있는 기술도 있을 뿐만 아니라 새

로 개발되고 있는 기술도 있다. 대규모 처리시설에서부터 소규모처리시설과 더불어 가정으로 들어오는 지하수 전부를 처리하는 방법인 point-of-entry (POE)와 가정의 수도꼭지에 설치하여 지하수를 처리하는 방법인 point-of-use (POU)에 이르기까지 적용대상에 따라서 사용되는 기술이 달라지며 지하수 수질에 따라서 처리기술이 다르게 적용되고 있다. 비소오염지하수의 현장처리기술로는 크게 침전, 멤브레인, 이온교환, 흡착의 4가지로 분류할 수 있다. 본 논문에서는 각각의 처리기술들에 대한 세부적인 처리기술들을 소개하고자 한다.

2. 비소오염지하수의 처리기술

2.1. 침전처리기술(Precipitation Technology)

침전은 지하수에서 비소를 처리하는 방법 중에서 가장 많이 사용하는 처리기술이다. 지하수에 있는 비소를 침전을 통해서 불용성 고형물로 변화시키고 이것을 필터를 통해서 지하수와 비소를 함유한 고형물로 분리하여 비소를 처리하는 기술이다. Fig. 1은 침전처리기술의 원리에 대해서 도식적으로 표현한 그림이다. 비소의 처리효과를 증대하기 위하여 전처리과정이 필요한데, 이때 산화제로 오존이나 과산화수소(H_2O_2), 과망간산칼륨(KMnO_4), 차아염소산나트륨(NaOCl)과 같은 화학물질을 사용한다. 그 후에 pH의 조정과 응집제를 첨가하여 응결 침강의 단계를 거친 다음 정화조와 침전지를 통과하여 비소가 고형물의 형태로 바뀌게 된다. 처리기술은 침전방법에 따라서 응집(coagulation), 철/망간 산화(Fe/Mn oxidation), 및 석회 연수화(lime softening)로 구분된다.

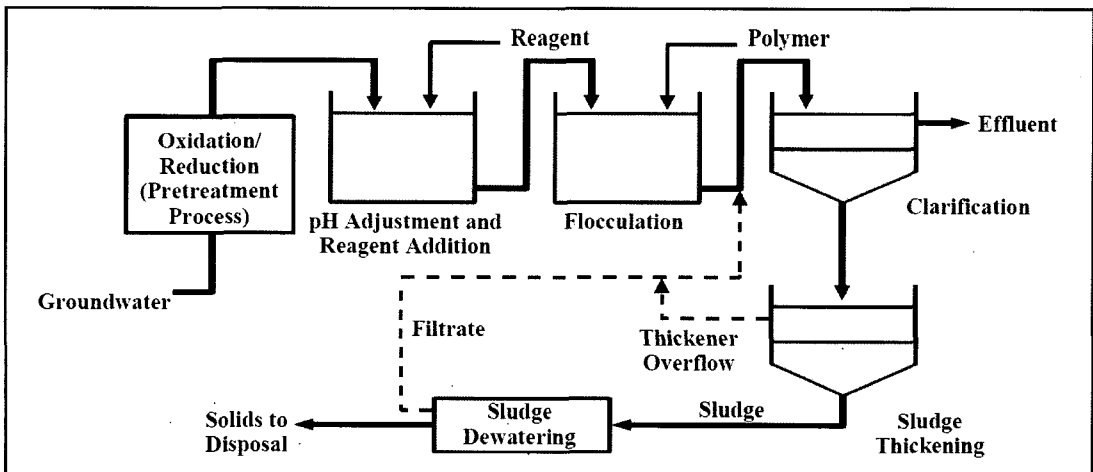


Fig. 1. Overall diagram of a precipitation system (USEPA, 2002).

2.1.1. 응집(Coagulation)

응집을 이용한 비소처리에서는 알루미늄 응집제(alum)와 철 응집제(ferric salts)가 가장 많이 사용되고 있다(Gulledge and O'Connor, 1973; Sorg and Logsdon, 1978; Edwards, 1994; Scott *et al.*, 1995). Gulledge와 O'Connor (1973)는 같은 조건에서 알루미늄 응집제와 철 응집제를 이용하여 비소의 제거효율을 비교하였다. 10 mg/L의 As(V)를 처리하기 위해서 알루미늄 응집제와 철 응집제의 투여량을 10 mg/L로 정하고 pH를 5-7.5로 유지 하였을 때 알루미늄 응집제는 59-75%의 비소를 제거한 반면, 철 응집제는 94-97%의 제거효율을 나타내었고, pH가 8에서는 알루미늄 응집제와 철 응집제는 각각 20%와 88%의 제거효율을 나타내었다. Scott 등(1995)도 3-10 mg/L의 철 응집제와 6-20 mg/L의 알루미늄 응집제를 각각 비소로 오염된 원수에 넣은 후에 제거효율을 비교하였는데 제거효율은 81-96%와 23-71%였다. 알루미늄 응집제는 As(V)를 처리하는데 있어서 철 응집제와 비슷한 처리 메카니즘을 가지고 있으나 철 응집제보다 제거효율이 낮고 특히 As(III)을 처리하는 데는 비효과적이다(Gulledge and O'Connor, 1973; Sorg and Logsdon, 1978; Edwards, 1994; Scott *et al.*, 1995). 이는 알루미늄 응집제의 상당부분이 용존성 복합체(soluble complexes)를 형성하게 되고 비소를 함유하는 용존성 알루미늄 복합체가 필터를 통과하게 되므로 비소의 제거효율도 같이 줄어드는 것으로 사료된다.

USEPA (2000b)는 철 응집제를 사용하는 A 처리시설과 알루미늄 응집제를 사용하는 B 처리시설의 비소 제거효율을 비교하였다. A 처리시설과 B 처리시설의 하루 처리용량은 각각 2,270,000톤과 237,000톤으로 이를 음용수로 공급하고 있다. A 처리시설에서의 유입수의 비소농도는 25 µg/L이었고 철농도는 170 µg/L이었으며 처리 후의 비소농도는 8-10 µg/L이었다. B 처리시설의 유입비소농도는 22 µg/L이었고 철 농도는 2,780 µg/L이었으며 처리수의 비소농도는 2.4-4.2 µg/L로 나타났다. 실제 현장 규모인 A와 B 처리시설에서 비소처리는 처리후의 농도가 미국의 음용수 기준인 10 µg/L 이하로 나타났다. 철 응집제를 사용한 A 처리시설보다 알루미늄 응집제를 사용한 B 처리시설의 농도가 높은 것은 B 처리시설로 유입되는 철의 농도가 높아서 알루미늄 응집제의 역할뿐만 아니라 철과 비소의 반응도 같이 수반되기 때문인 것으로 사료된다.

2.1.2. 철/망간 산화(Fe/Mn Oxidation)

철/망간 산화는 지하수를 처리하는 정수처리시설에서 일반적으로 사용되고 있다. 철/망간 산화기술은 지하수에 용존하는 철과 망간을 산화시켜서 불용성인 수산화물로 만들어 처리하는 기술로, 불용성인 수산화물에 비소가 침전 또는 흡착하므로 비소도 같이 제거된다(Clifford and Lin, 1991; Edwards, 1994). 비소농도가 88 µg/L인 지하수에서 존재하는 2 mg/L의 Fe(II)가 산화될 때 약 60%의 비소가 제거되었다는 결과가 발표된 바 있다(Clifford and Lin, 1991). Edwards (1994)에 의하면, 2 mg/L의 Fe(II)을 산화시킬 때 10 µg/L의 비소가 0.75 µg/L로 감소하여 약 92.5%가 제거되었고, 22 µg/L의 비소는 1 mg/L의 철의 산화로 인해 3.5 µg/L로 감소하였다. 반면에 3 mg/L의 Mn(II)은 12 µg/L의 비소를 약 68.8% 정도 제거하였다(Edwards, 1994). 이러한 연구결과들은 망간이 철보다 효과적이지는 않았지만 망간도 철처럼 산화되면서 비소를 같이 제거한다는 결과를 나타내고 있다.

USEPA (2000c)는 철을 제거하는 C 처리시설의 비소제거효율을 조사하였는데, C 처리시설의 하루 처리용량은 5,300 톤으로 6,000명의 거주자와 20,000여명의 관광객에게 처리수를 음용수로 공급하고 있었다. 유입되는 비소농도는 평균 48.5 µg/L이고 철의 농도는 1,137 µg/L이었고 처리수의 비소농도는 11.9 µg/L로 75% 이상의 제거효율을 보여주고 있다. 이는 철을 산화하여 처리할 때 동시에 비소도 같이 제거됨을 보여준다.

2.1.3. 석회연수화(Lime Softening)

석회연수화 기술은 칼슘과 마그네슘에 의한 경도를 제거하기 위한 기술로 미국에서 많이 이용되고 있다. 석회를 통해서 pH를 9-9.5 정도로 증가시켜서 칼슘을 탄산칼슘(CaCO₃)으로 침전시키고, 마그네슘은 pH를 10.5 이상으로 증가시켜서 마그네슘 수산화물(Mg(OH)₂)로 침전시키는 방법이다(McNeill and Edwards, 1995). 석회연수화로 경도를 제거한 후에는 이산화탄소를 주입하여 pH를 감소시키는 재탄화(recarbonation) 과정을 거치게 된다. McNeill과 Edwards (1995)의 실험에 의하면, pH가 10.5-12이고 비소농도가 5-75 µg/L일 때 약 23%의 비소가 CaCO₃에 의해서 제거되었고, 비소가 5-160 µg/L이고 pH가 11일 때는 비소의 37% 정도가 Mg(OH)₂에 의해서 제거되었다. 또한 비소의 제거효율을 증대시키기 위해서, 철염을 석회연수화 과정에서 넣어 주었다. pH 9.7에서 철염 없이는 비소가 38%가 제거되었지만, 9 mg/L의 철염을 넣어주었을 때

는 비소가 약 63% 제거되어 제거효율을 25% 정도 더 증가시킬 수 있었다.

McNeill과 Edwards (1995)는 6개의 석회연수화 처리 시설의 처리방법에 따른 비소제거효율을 조사하였다. CaCO_3 에 의해서 제거했을 경우는 비소가 10% 이하로 제거되었지만 CaCO_3 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 이 같이 반응하였을 때는 비소가 60-95% 제거되었다. USEPA (2000b)는 경도를 제거하는 D 처리시설의 비소제거효율을 조사하였는데, 경도처리시 처리수의 pH는 8.9였고 비소처리효율은 48%였다. 유입수의 pH가 낮아도 비소처리효율이 높았던 이유는 2.3 mg/L의 철이 유입수에 있었기 때문인 것으로 생각된다. 이 결과는 철염이 있을 때 비소처리효율이 증가하는 McNeill and Edwards (1995)의 실험결과와도 일치한다.

2.2. 멤브레인처리 기술(Membrane Technology)

멤브레인처리 기술은 지하수를 반투막이나 멤브레인을 통과시켜 물로부터 비소를 제거하는 처리기술이다. 멤브레인은 지하수에 용존된 물질을 선택적으로 멤브레인을 통과하지 못하도록 하는 성질을 이용하여 비소를 처리한다(Fig. 2). 멤브레인처리 기술은 멤브레인을 통한 물질을 이동시키는 방법에 따라 구동력을 이용하는 역삼투(reverse osmosis)와 전위를 이용하는 전기투석(electrodialysis)으로 크게 나눌 수 있다. 역삼투나 전기투석으로 지하수에 있는 비소를 제거하기 전에 처리과정으로 As(III)을 As(V)로 산화시키면 비소제거효율이 증대한다. 멤브레인을 이용한 처리기술은 POU나

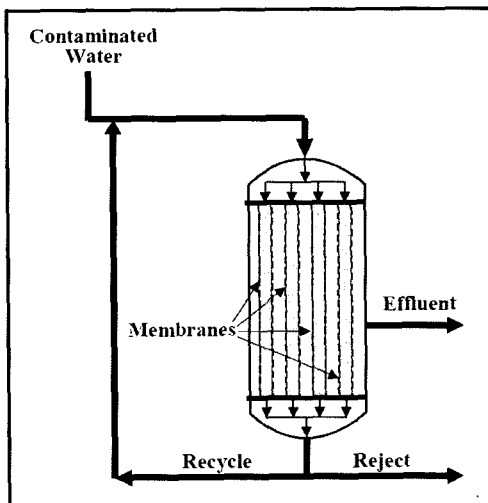


Fig. 2. Overall diagram of a membrane system (USEPA, 2002).

POE와 같은 가정용 처리장치와 소규모의 정수처리시설에 적합하다.

2.2.1. 역삼투(Reverse Osmosis)

역삼투 기술은 삼투압 이상의 압력을 가함으로써 역삼투압 현상에 의해 반투막으로부터 정제된 물을 얻는 기술로, 특히 용존성 이온들을 효과적으로 처리하는데 사용된다. 역삼투시에는 지하수의 수질과 멤브레인의 특성에 따라서 10-50% 정도의 유입 지하수가 멤브레인을 통과하지 못하고 농축되어 배수구로 나가게 된다. Clifford와 Lin (1991)은 셀룰로오즈 트리아세테이트(cellulose triacetate)와 폴리아미이드(polyamide) 원통형 섬유 멤브레인을 사용하여 89 $\mu\text{g/L}$ 의 비소농도를 97% 이상 제거하였고, 94%의 TDS (total dissolved solid)도 처리하였다. Kang 등(2000)은 두 가지 멤브레인(ES-10과 NTR-729)을 사용하여 각각 50 $\mu\text{g/L}$ 의 As(V)와 As(III)에 대한 처리효율을 비교하였다. As(V)에 대해서는 모두 95% 이상의 제거효율을 가져왔으나, As(III)에 대해서는 폴리아미이드와 폴리비닐알코올(polyvinyl alcohol) 멤브레인에 대해서 각각 75%와 43%의 제거효율을 보여 주었다. 특히 삼투압을 이용하여 오염된 지하수에서 비소를 제거하는데 제한적인 요소가 있는데, 부유물질, 유기물질, 콜로이드물질 및 용존성 물질의 종류와 농도에 따라서 멤브레인의 오염이 일어날 수 있다.

2.2.2. 전기투석(Electrodialysis)

전기투석은 이온교환막과 직류전원을 사용하여 유입수의 용존이온을 제거 또는 농축하는 기술로 이온교환막이 양이온과 음이온을 선택적으로 투과시키는 성질을 이용하는 기술이다. 이온교환막은 합성고분자의 이온교환수지를 막형태로 만든 것으로 전해질 용액 중에서 양이온교환막은 양이온만을 통과시키고 음이온교환막은 음이온만을 통과시키는 특성을 가지고 있다. Clifford와 Lin (1991)은 전기투석을 이용하여 As(V)와 As(III)를 처리하여 비교 분석하였는데, 88 $\mu\text{g/L}$ 의 As(V)를 처리했을 때에는 73%의 비소제거효율을 보였으나, 230 $\mu\text{g/L}$ 의 As(III)로 오염된 지하수를 처리했을 때에는 28%만이 제거되었다.

2.3. 이온교환 기술(Ion Exchange Technology)

이온교환 기술은 이온교환수지와 오염물질간의 양이온이나 음이온의 교환을 통해 용존이온물질을 제거하는 기술이다. 이온교환수지는 합성유기물질, 무기물질 및 자연중합물질로 만들어진다. 염기성수지는 음이온을

교환하기 때문에 비소제거를 위해서는 보통 강염기성 수지를 사용한다. Fig. 3과 같이 이온교환수지를 컬럼 내에 충전하고 비소로 오염된 지하수를 통과시켜서 이온교환을 일으키게 한다. 이온교환을 통해서는 As(III)은 거의 제거되지 않는데, 그 이유는 pH가 9 이하일 경우 As(III)이 중성이온으로 존재하기 때문이다 (USEPA, 2002). 역삼투방법과 같이 이온교환처리를 하기 전에는 As(III)을 As(V)로 산화시키는 전처리과정이 필요하다. 이온교환을 이용한 처리기술은 POU나 POE와 같은 가정용 처리장치와 소규모의 정수처리시설에 적합하다. 강염기성수지를 사용할 때는 pH가 6.5에서 9까지는 비소처리효율에 큰 영향을 미치지 않는다 (USEPA, 2000c). 강염기성수지의 음이온교환수서를 나열하면 다음과 같다.: $\text{HCrO}_4^- > \text{CrO}_4^{2-} > \text{ClO}_4^- > \text{SeO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > (\text{HPO}_4^{2-}, \text{HAsO}_4^{2-}, \text{SeO}_3^{2-}, \text{CO}_3^{2-}) > \text{CN}^- > \text{NO}_2^- > \text{Cl}^- > (\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{H}_2\text{AsO}_4^-, \text{HCO}_3^-) > \text{OH}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{F}^-$ (USEPA 2000a). 역삼투와 같이 부유물질, 유기물질, 칼슘, 철 및 용존성 물질의 종류와 농도에 따라서 멤브레인의 오염이 일어날 수 있다. 특히 지하수의 Fe(III)이 As(V)와 반응하여 복합체를 만들게 되면, 이온교환을 일으키지 않아서 비소제거효율이 크게 줄어들게 되고, 특히 지하수의 SO_4^{2-} 은 비소와 이온교환시 경쟁관계를 가지게 되어 비소제거를 위한 이온교환수지의 수명을 단축시킨다(USEPA, 2000a; USEPA, 2002).

USEPA (2000d)는 이온교환을 사용하고 있는 E와 F 처리시설의 비소제거효율을 조사하였다. E 처리시설은 학교에 설치되어 하루 평균 4,500 L의 물을 생산하여 350여명의 학생과 교직원들에게 음용수를 공급하는

시설로 지하수의 비소농도는 23.3-59.2 $\mu\text{g/L}$ 이고 처리수의 비소농도는 0.7-82.0 $\mu\text{g/L}$ 로 비소처리효율의 변동이 심하고 전체적인 비소처리효율도 좋지 않았다. 비소제거효율을 증가시키기 위한 방법으로 이온교환수지의 재생(regeneration) 빈도를 2.6배 정도 증가시킨 후에는 처리수의 비소농도가 5 $\mu\text{g/L}$ 이하로 줄어들었다. 이온교환수지를 이용한 비소제거 시에는 최적재생빈도를 도출하여 운전이 하는 것이 필요할 것으로 사료된다. 이와는 반대로, 의료시설에 종사하고 있는 35명에게 하루 3,000 L의 물을 음용수로 공급하는 F 처리시설에서는 40.8-64.5 $\mu\text{g/L}$ (평균 56.7 $\mu\text{g/L}$)의 비소가 함유된 지하수가 이온교환수지를 통해서 0.8-4.5 $\mu\text{g/L}$ (평균 1.6 $\mu\text{g/L}$)로 감소하여 약 97%의 비소제거효율을 보여주었다.

2.4. 흡착 기술(Adsorption Technology)

흡착은 용존성 물질이 고체의 표면과 접촉한 후 물로부터 제거되어 흡착제표면에 부착되는 공정기술이다. 흡착처리의 원리를 나타낸 그림은 Fig. 4에 보여주고 있다. 흡착제가 고정층컬럼(fixed bed column)의 중간매질로 채워지고 비소로 오염된 지하수가 이 고정층컬럼을 지나가면서 비소가 흡착제에 흡착되어 제거되어진다. 흡착제의 흡착능력이 포화에 이르게 되면 컬럼에 있는 흡착제는 재생과정을 통하거나 새로운 흡착제로 교환된다. 흡착의 효과는 지하수의 수질과 특성에 따라서 달라진다. 흡착을 이용한 처리기술은 POU나 POE와 같은 가정용 처리장치와 소규모의 정수처리시설에 적합하다. 비소로 오염된 지하수를 처리하기 위한 흡착제로는 상용화되어 있는 활성알루미늄아

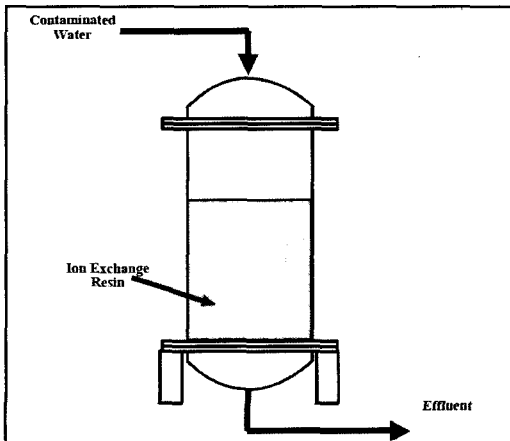


Fig. 3. Overall diagram of an ion exchange system (USEPA, 2002).

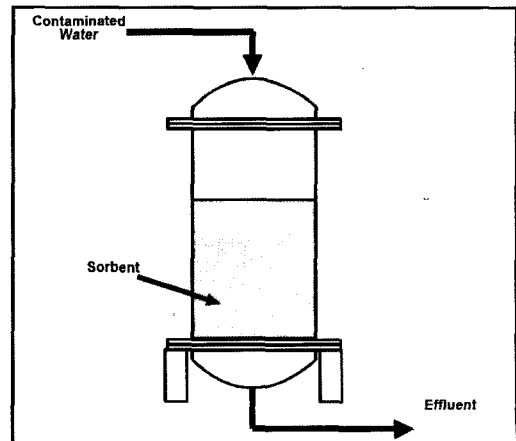


Fig. 4. Overall diagram of an adsorption system (USEPA, 2002).

(activated alumina, AA), 과립철수산화물(granular ferric hydroxide, GFH), 과립이산화티타늄(granular titanium dioxide, GTD) 뿐만 아니라 비소제거를 위한 새로운 흡착제인 철코팅모래(iron coated sand), 제올라이트(zeolite) 등도 있다. 본 논문에서는 상용화되어 있는 3가지의 흡착제에 대해서 다루어 보고자 한다.

2.4.1. 활성알루미나(Activated Alumina, AA)

활성알루미나는 알루미늄 수산화물($Al(OH)_3$)을 열분해하여 얻어지는 다공성 물질이다. 활성알루미나는 지하수의 비소를 제거하는데 가장 오래 사용되어온 흡착제이다. 활성알루미나에 대한 비소제거효율은 활성알루미나 입자의 크기, pH, 활성알루미나 표면에서의 비소와 음이온간의 경쟁관계에 따라서 달라지게 된다. Clifford와 Lin (1991)은 걸림실험을 통해서 활성알루미나 입자크기에 따라서 파괴곡선(breakthrough curve)이 달라지는 것을 발견하였다. 활성알루미나의 입자가 14-28 mesh였을 때보다 28-48 mesh였을 때 1.5배 정도의 비소가 더 많이 제거되었다. 또한 처리수의 비소농도가 $50 \mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지, pH 7.2에서 비소를 처리했을 때는 1900 BV의 비소오염지하수를 처리했지만, pH 6에서는 8800 BV의 비소오염지하수를 처리했다. 활성알루미나의 As(III)에 대한 흡착제거효율은 pH 7.6일 때에 최대흡착이 일어나 96.2%의 비소가 제거되었다(Singh and Pant, 2004). 또한 As(III)에 대한 활성알루미나의 최대 흡착량은 pH가 7.8일 때 0.22 mg As/g 이었다. Lin과 Wu (2001)은 As(III)제거효율은 pH 7일 때 나타나지만 As(V)은 pH가 5보다 적을 때 최대제거효율을 보인다고 보고하였다. 또한 pH 8.8에서 80-100 mesh의 활성알루미나 사용시에는 활성알루미나에 대한 As(III)의 흡착량은 0.2 mg As(III)/g 이었고 140-150 mesh에서는 0.55 mg/g , 200-230 mesh에서는 1.2 mg/g 였다. 반면, As(V)는 pH 6.9에서 80-100 mesh와 200-230 mesh를 사용했을 때 각각 4와 5.5 mg/g 의 흡착량을 나타냈다. 활성알루미나 표면에서의 흡착에 대한 다른 물질과의 경쟁관계는 활성알루미나의 비소제거효율을 감소시키게 되는데, 특히 지하수에 실리카와 유기물질이 용존하고 있으면 비소의 흡착정도는 감소하게 된다(USEPA, 2002). 활성알루미나에 대한 흡착친화력을 순서대로 나열하면 다음과 같다.: $OH^- > H_2AsO_4^- > Si(OH)_3O^- > F^- > HSeO_3^- > SO_4^{2-} > H_3AsO_3$ (USEPA, 2000c).

USEPA (2000d)는 활성알루미나를 흡착제로 사용하고 있는 G와 H 처리시설의 비소제거효율을 조사하였

다. G 처리시설은 하루에 약 7,600-9,500 L의 물을 생산하여 600여명의 학생과 교직원들에게 물을 음용수로 공급하는 시설이다. 유입수의 pH는 8.3, 비소농도는 $34.4\text{-}76.0 \mu\text{g/L}$ (평균 $53.5 \mu\text{g/L}$)이고 처리수의 농도는 $0.4\text{-}26.7 \mu\text{g/L}$ (평균 $6.8 \mu\text{g/L}$)이었다. 처리수가 $50 \mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지 비소오염지하수를 10,050 BV정도 처리하였고 활성알루미나의 비소에 대한 흡착량은 0.30 mg/g 이었다. H 처리시설은 하루에 11,400 L의 처리수를 창고에 근무하는 200여명에게 음용수로 공급하고 있는데, 유입수의 비소농도는 $53.3\text{-}87 \mu\text{g/L}$ (평균 $63 \mu\text{g/L}$)이었고 pH는 8.3이었으나 처리수의 비소의 농도는 $5 \mu\text{g/L}$ 이하였다. 처리수의 농도가 점점 증가하여 $50 \mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지 평균 5,260 BV의 지하수를 처리하였고 비소의 흡착량은 0.25 mg/g 였다. G와 H 처리시설에서 활성알루미나의 비소흡착량은 비슷한 결과를 보여주고 있다.

2.4.2. 과립철수산화물(Granular ferric hydroxide, GFH)

과립철수산화물은 독일 베를린기술대학에서 비소제거를 위해서 개발된 흡착제로써 염화 제2철($FeCl_2$)용액을 수산화나트륨과 반응시키고 침전을 시켜서 만들어지는 물질로, $\beta\text{-FeOOH}$ 의 형태로 존재한다. 과립철수산화물의 비면적은 $250\text{-}300 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 기공률은 75-80%이며 용적밀도는 물에 포화되었을 경우에 1.32 g/cm^3 이다(Driehaus *et al.*, 1998). 과립철수산화물에 대한 비소제거효율도 활성알루미나와 같이 pH와 과립철수산화물 표면에서의 비소와 음이온간의 경쟁관계에 따라서 달라지게 된다. Driehaus (2002)는 독일에서 운영되고 있는 GFH를 사용하는 16개의 처리시설에서의 비소제거효율을 조사하였다. 조사결과에 따르면, 지하수의 pH가 8일 때 보다 6일 때 비소처리효율이 높았다. 대개 철산화물(iron oxide)은 비소에 대한 친화력이 강하지만 인과 실리카와는 산화철표면의 흡착하는데 경쟁관계를 가지게 되므로 비소의 제거효율이 감소하게 된다(Meng *et al.*, 2000; Hongshao and Stanforth, 2001). 철수산화물에서의 비소와 다른 경쟁이온과의 친화력은 다음과 같다. $As(V) > P > As(III) > Si$ (Meng *et al.*, 2002) GFH도 음이온이 존재했을 때 비소제거효율이 감소하였다(Driehaus *et al.*, 1998). 처리수의 비소농도가 $10 \mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지 비소농도가 $16\text{-}17 \mu\text{g/L}$ 인 지하수의 약 35,000 BV 정도가 GFH에 의해서 효과적으로 처리되었다(Driehaus *et al.*, 1998).

2.4.3. 과립이산화티타늄(Granular titanium dioxide, GTD)

과립이산화티타늄은 비소제거를 위해서 미국 스티븐스공과대학에서 개발된 흡착제로써 아나타스(anatase) 나노결정체를 이용하여 만든 물질이다(Meng *et al.*, 2003). 과립이산화티타늄의 비면적은 $257 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 크기는 30-100 mesh (0.6-0.15 mm)이다(Bang *et al.*, 2005). Bang 등(2005)은 지하수에 비소를 첨가하여 초기비소농도를 $300 \mu\text{g/L}$ 로 만들고 pH의 변화에 따른 비소제거효율과 과립이산화티타늄의 비소흡착용량의 흡착 등온식을 조사하였다. 과립이산화티타늄을 1 g/L 넣었을 때, As(III)제거를 위한 최적 pH는 8.5였고 As(V)제거를 위한 최적의 pH는 7.3이하일 때였다. As(III)와 As(V)에 대한 과립이산화티타늄의 비소흡착용량은 각각 32.4와 41.4 mg/g였다. 과립이산화티타늄의 표면에서 비소와 음이온과의 경쟁은 비소흡착용량에 크게 영향을 미치지 않는 것으로 나타났다. 또한 Bang 등(2005)은 하루 처리용량이 1,400 L와 720 L인 POE 장치를 J와 K 지역에 있는 가정집에 각각 설치하고 과립이산화티타늄의 비소제거효율을 조사하였다. J 지역 지하수의 비소농도는 $35\text{-}44 \mu\text{g/L}$ 이었고 pH는 7.7-8.22였다. 처리수의 비소농도가 $10 \mu\text{g/L}$ 에 도달할 때까지 비소오염지하수를 45,000 BV 처리하였다. 실험결과를 통해서 3 L의 흡착제가 4개월 동안 약 135,000 L를 처리한 것으로 나타났다. K 지역의 비소농도는 $11\text{-}19 \mu\text{g/L}$ 였고 pH는 7.71-8.16으로 약 5개월 동안 32,000 BV의 비소오염지하수를 처리하였다. 이는 약 100,000 L의 비소오염지하수를 처리한 양이며 그 후에도 처리수의 비소농도는 검출되지 않았다.

4. 결 론

비소오염지하수를 처리하기 위한 침전, 멤브레인, 이온교환 및 흡착 처리기술들에 대해서 살펴보았다. 침전처리기술은 대규모 처리시설에서 비소오염지하수를 효과적으로 제거하였으며, 지하수에서의 철 농도가 높을수록 비소처리효율이 증가하였다. 소규모 처리시설에서는 멤브레인, 이온교환, 흡착기술이 비소를 제거하기에 적합하나 현재의 추세로는 멤브레인과 이온교환기술보다는 설치 및 운영비가 적고 지하수 수질에 많은 영향을 받지 않는 흡착제를 이용한 흡착기술이 비소오염지하수에 많이 적용되고 있다. 이에 따라서 기존 처리시설에서는 비소처리에 더 효과적인 흡착제로 교환하고 있고, 수요가 증대되면서 가격도 감소하고 있는 추세

이다. 또한 흡착기술은 POE나 POU장치로도 사용이 가능하게 상용화되어 미국에서는 비소오염지하수를 사용하는 가정에서 효과적인 비소처리장치로 점차 사용이 확대되고 있다. 현재에도 비소제거용량을 극대화하는 경제적인 흡착제에 대한 연구와 개발이 활발히 진행되고 있다.

사 사

본 논문은 과학기술부 한국과학기술기획평가원에서 지원하는 국가지정연구실 사업(지질환경 비소제어 연구실)과 광주과학기술원의 기관고유 사업에 의해 지원받아 수행하였다.

참고문헌

- Bang, S., Patel, M., Lippincott, L. and Meng, X. (2005) Removal of arsenic from groundwater by granular-titanium dioxide adsorbent. *Chemosphere*, v. 60, p. 389-397.
- Clifford, D.A. and Lin C.C. (1991) Arsenic(III) and arsenic(V) removal from drinking water in San Ysaidro, New Mexico. EPA/600/S2-90/011, Cincinnati, p. 1-7.
- Driehaus, W., Jekel, M. and Hildebrandt, U. (1998) Granular ferric hydroxide - a new adsorbent for the removal of arsenic from natural water. *J. Water Supply Res. Technol.-Aqua*, v. 47, n. 1, p. 30-35.
- Driehaus, W. (2002) Arsenic removal - experience with the GEH® process in Germany. *Water Sci. Technol.: Water Supply*, v. 2, n. 2, p. 275-280.
- Edwards, M. (1994) Chemistry of arsenicremoval during coagulation and Fe-Mn oxidation. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 86, n. 9, p. 64-78.
- Gulledge J.H. and O'Connor, J.T. (1973) Removal of arsenic(V) from water by adsorption on aluminum and ferric hydroxides. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 65, n. 8, p. 548-552.
- Hongshao, Z. and Stanforth, R. (2001) Competitive adsorption of phosphate and arsenate on goethite. *Environ. Sci. Technol.*, v. 35, p. 4753-4757.
- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T. and Magara, Y. (2000) Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, v. 131, p. 293-298.
- Lepkowski, W. (1999) Arsenic crisis spurs scientists. *Chemical Engineering News*, v. 77, n. 20, p. 45-49.
- McNeill L.S. and Edwards, M. (1995) Soluble arsenic removal at water treatment plants. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 87, n. 4, p. 105-113.
- Meng, X., Bang, S. and Korfiatis, G.P. (2000) Effects of silicate, sulfate, and carbonate on arsenic removal by ferric chloride. *Water Res.*, v. 34, p. 1255-1261.
- Meng, X., Korfiatis, G.P., Bang, S. and Bang, K. (2002) Combined effects of anions on arsenicremoval by iron

- hydroxides. *Toxicol. Lett.*, v. 133, p. 103-111.
- Meng, X., Dadachov, M., Korfiatis, G.P. and Christodoulatos, C. (2003) Methods of preparing a surface-activated titanium oxide product and of using same in water treatment processes. US Patent Application Number 20030155302.
- Lin, T. and Wu, J. (2001) Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics. *Water Res.*, v. 35, p. 2049-2057.
- Scott, K.N., Green, J.F., Do, H.D. and McLean S.J. (1995) Arsenic removal by coagulation. *J. Am Water Works Assoc.*, v. 87, n. 4, p. 114-126.
- Singh, T.S. and Pant, K.K. (2004) Equilibrium, kinetics and thermodynamic studies for adsorption of As(III) on activated alumina. *Sep. Purif. Technol.*, v. 36, p. 139-147.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Appl. Geochem.*, v. 17, p. 517-568.
- Solley, W.B., Pierce, R.R. and Perlman, H.A. (1998) Estimated use of water in the United States in 1995. U.S. Geological survey circular 1200, Denver.
- Sorg, T.J. and Logsdon, G.S. (1978) Treatment technology to meet the interim primary drinking water regulations for inorganics, Part 2. *J. Am. Water Works Assoc.*, v. 70, n. 7, p. 379-393.
- USEPA (2000a) Technologies and costs for removal of arsenic from drinking water. EPA/815/R-00/028, Washington D.C., p. 2-22 ~ 2-27.
- USEPA (2000b) Arsenic removal from drinking water by coagulation/filtration and lime softening plants. EPA/600/R-00/063, Washington D.C., p. 17-50.
- USEPA (2000c) Arsenic removal from drinking water by iron removal plants. EPA/600/R-00/086, Washington D.C., p. 28-38.
- USEPA (2000d) Arsenic removal from drinking water by ion exchange and activated alumina plants. EPA/600/R-00/088, Washington D.C., p. 19-39.
- USEPA (2002) Arsenic treatment technologies for soil, waste, and water. EPA/542/R-02/004, Washington D.C., p. 9-1 - 13-5.
- Wang, J.P., Qi, L., Moore, M.R. and Ng, J.C. (2002) A review of animal models for the study of arsenic carcinogenesis. *Toxicol. Lett.*, v. 133, p. 17-31.

2005년 8월 9일 원고접수, 2005년 9월 7일 게재승인.