

철코팅 모래흡착제 제조 및 비소흡착

장윤영 · 김광섭 · 정재현 · 이승목* · 양재규**† · 박준규**

광운대학교 · *관동대학교 · **LG 환경연구원

(2005년 3월 25일 접수, 2005년 7월 1일 채택)

Preparation of Iron-Coated Sand and Arsenic Adsorption

Yoon-Young Chang · Kwang-Sub Kim · Jae-Hyun Jung

Seung-Mok Lee* · Jae-Kyu Yang**† · Joon-Kyu Park**

Kwangwoon University · *Kwangdong University · **LG Environmental Strategy Institute

ABSTRACT : Iron-Coated Sand(ICS) was prepared with variation of particle size of Joomoonjin sand, primary and secondary coating temperature, coating time, and dosage of initial Fe(III). An optimum condition of the preparation ICS was selected from the coating efficiency, stability of coated Fe(III), and removal efficiency of As(V). Coated amount of Fe(III) increased as primary coating temperature increased with smaller particle size of sand. Coating efficiency was quite similar over the investigated secondary coating temperature and time, while adsorption efficiency of As(V) onto ICS was severely reduced with ICS prepared at higher secondary coating temperature. By considering these results, an optimum secondary coating temperature and time for the preparation of ICS was selected as 150°C and 1-hr, respectively. Coating efficiency increased as the dosage of initial Fe(III) up to 0.8 Fe(III) mol/kg sand and then no distinct increase was noted. Maximum As(V) adsorption was observed at 0.8 Fe(III) mol/kg sand. Secondary coating temperature and time were important parameters affecting stability of ICS, showing decreased dissolution of Fe(III) from ICS prepared at higher coating temperature and at longer coating time. From anionic type adsorption of As(V) onto ICS, it is possible to suggest the application of ICS for the removal of As(V) contaminated in acidic water system.

Key Words : As, Adsorption, Iron-Coated Sand

요약 : 본 연구에서는 주문진사 입경, 일차 및 이차 코팅온도, 코팅시간, 및 초기 3가철 주입농도를 변화시키면서 철을 코팅시킨 모래흡착제(Iron-Coated Sand, ICS)를 제조하였다. ICS 제조의 최적조건은 코팅효율, 코팅된 철의 안정성, 및 비소제거능 으로부터 선정하였다. 철코팅 효율은 입경이 작은 모래를 지지체로 사용하고 일차코팅온도를 높여주었을 때 뚜렷이 향상되었다. 철의 코팅효율은 이차코팅온도 및 코팅시간에는 크게 영향을 받지 않았지만 As(V) 흡착능은 이차코팅온도가 증가됨에 따라 크게 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 결과들을 고려하여 ICS의 최적 이차코팅 조건을 150°C 온도조건과 1시간의 가열시간으로 선정하였다. Fe(III) 주입농도 변화에 따른 철 코팅효율은 0.8 Fe(III) mol/kg sand 될 때 까지는 뚜렷이 증가하였지만 그 이상에서는 큰 차이가 없었다. 그리고 Fe(III) 주입농도를 증가시킬수록 As(V) 흡착능도 증가하였으며 0.8 Fe(III) mol/kg sand 조건에서 최대값을 보여주었다. 이차코팅온도 및 시간은 ICS 안정성의 주요변수로서 코팅온도를 높이고 코팅시간을 길게 할수록 ICS로 부터 용출되는 철의 양은 감소하였다. ICS에 대한 As(V)의 흡착은 낮은 pH에서 흡착량이 증가하는 전형적인 음이온형 흡착정향을 보여서 ICS는 강한 산성을 띄는 오염수내에 함유된 As(V)를 제거하는데 적용이 가능함을 알 수 있었다.

주제어 : As, 흡착, 철코팅 모래흡착제

1. 서론

휴 · 폐광지역에는 광산개발에 의해 방치된 폐석 및 광미 사 등에 함유된 다량의 독성 중금속들의 용출에 기인한 주변 환경 및 생태계 파괴로 인한 환경문제가 많이 대두되고 있다. 이러한 중금속들의 용출은 폐석 및 폐광미 등에 함유된 황화철의 산화에 의한 것으로서 폐광산 지역의 지하수 및 지표수 등에서 검출되는 주요 유해중금속 성분으로는

As, Cd, Cu, Hg, Pb, Cr⁶⁺ 등이며 이들의 오염도는 광종 및 광산주변의 지질학적 특성에 따라 다른데 일부 광산에서는 비소오염도가 심각한 수준으로 알려져 있어 지하수 및 지표수로의 비소의 이동 및 확산이 심각하게 우려되고 있다.

환경 특성에 따라 무기비소는 대개 수용액상에서 두개의 산화상태인 As(III) 및 As(V)로 존재하며 이들 As(III) 및 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다. As(V)는 산화조건이 지배적인 환경하에서 안정적으로 존재하는데 3가지 pK_a 값을(pK_{a1} = 2.2, pK_{a2} = 6.9, pK_{a3} = 11.5) 가지기 때문에 일반적인 수용액에서는 pH에 따라 H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, 및 AsO₄³⁻ 등과 같은 음이온 화학종으로 존재한다. 이에 비

† Corresponding author

E-mail: icsmcs@hanmail.net

Tel: 02-360-9236

Fax: 02-364-8054

해 As(III)는 약한 환원조건(>산화환원전위 +100 mV)에서 열역학적으로 안정하게 존재하며 첫 번째 산해리상수 (pK_{a1}) 값이 9.2로서 일반적인 pH 영역에서는 중성형의 H₃AsO₃⁰로 존재한다.

토양 및 지하수에서의 무기비소의 거동은 Fe/Mn/Al-(수) 산화물들과의 흡착반응에 의해 영향을 받기 때문에 지금까지 여러 금속-(수)산화물들과 같은 순수 미네랄 및 토양을 이용한 As 흡착연구가 많이 진행되어 왔다.¹⁻⁶⁾ 일반적으로 As(V) 및 Cr(VI)와 같은 음이온형의 중금속이온들은 pH가 낮은 조건에서 흡착반응이 잘 일어나는데 이것은 금속(수)산화물 표면에 있는 OH 기가 양성자를 받아들여 치환되기 쉬운 기(leaving group)로 바뀌기 때문이다.³⁾ Jain 등⁴⁾에 의하면 5가 비소가 철산화물(iron oxide)에 흡착하는 반응은 주로 흡착제 표면의 OH₂ 혹은 OH와의 리간드 교환반응에 의해 일어난다고 알려져 있다. 흡착질/흡착제의 비가 낮은 조건에서는 monodentate inner-sphere complex가 주로 생성되지만 그 외의 많은 경우 5가 비소는 bidentate binuclear inner-sphere complex를 만들면서 철산화물 표면에 흡착되는 것으로 알려져 있다.³⁻⁵⁾ Yang 등⁵⁾은 토양의 pH, organic carbon, inorganic carbon, CEC, Fe, Mn, clay, silt, soil과 같은 9가지 물리화학적 특성이 다른 37종의 토양을 사용하여 5가 비소의 adsorption, sequestration, 및 bioaccessibility에 관한 연구를 실시하였다. 37종의 토양에 대한 48시간 동안의 흡착 실험 결과, 토양의 9가지 물리화학적 특성 중 5가 비소의 흡착과 관계가 있는 것은 Fe oxide 함량으로서 토양 중 Fe oxide 함량이 10 g/kg까지는 선형적으로 증가하다가 그 이후에는 거의 완전한 흡착이 이루어지는 것을 보고하였다. 그리고 시간 변화에 따른 bioaccessibility의 감소 즉 sequestration의 증가는 pH가 낮을수록 그리고 Fe oxide의 함량이 증가할수록 커짐을 보고하였는데 이러한 연구를 통해 토양에 대한 As(V)의 흡착은 Fe oxide 함량에 의해 크게 영향을 받는 것을 알 수 있었다.

이러한 Fe oxide의 비소 제거특성을 활용하여 폐광산 주변의 지하수 및 지표수 처리용의 여과재질로서 사용성에 목적을 두고 본 연구에서는 친환경적이고 국내에서 쉽게 구할 수 있는 주문진사를 지지체로 사용하고 다양한 제조조건을 변화시켜가면서 모래지지체에 철을 코팅시킨 철코팅 모래흡착제(Iron Coated Sand)를 제조하였으며 코팅된 철의 함량, 안정성, 및 비소 흡착능 자료로부터 최적 제조조건을 선정하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 모래지지체

실험에 사용한 모래는 주문진 여과사로서 구입하여 물로 세척을 한 후 건조하여 철 코팅용 지지체로 사용하였다. 모래입경조건에 따른 실험을 위하여 표준 입도분리체를 사용하여 모래의 입경을 0.2~0.3, 0.3~0.5, 0.5~1.0, 1.0~1.5 mm 범위로 분류하여 실험에 사용하였다. 모래표면의

불순물을 제거하기 위해 0.1 N HCl 용액으로 모래를 1차 세척한 후 사용하였다.

2.2. 철코팅 모래흡착제(ICS) 제조

ICS를 제조하는 과정은 크게 두 단계로 구분하였다. 첫 번째 단계는 모래 지지체와 3가철 용액을 진공 회전 증발기 (Eyela Co.)에 함께 넣고 100°C 이하의 일정온도 및 감압조건에서 일정한 교반속도로 회전시키면서 3가철 용액 및 모래가 함유된 슬러리로부터 수분을 점차 증발시켜 슬러리 중의 철의 농축에 따른 모래표면으로의 철의 부착이 쉽게 일어날 수 있도록 유도하는 일차 코팅반응 단계이다. 일차코팅을 위해 시약급 FeCl₃ (Shinyo Pure Chemicals Co.)와 초순수 (Milli-Q water)를 사용하여 각 농도별 제조한 Fe(III) 용액을 6 N NaOH 용액으로 pH 12로 조절한 후 80 g의 모래가 담겨진 진공 회전 증발기에 모래와의 비율을 각각 달리하여 주입하고, 세 가지 다른 수조의 반응온도(50, 70, 및 90°C) 조건에서 일정한 회전교반속도(30 rpm)로 슬러리를 혼합하면서 슬러리중의 수분이 90% 이상 증발될 때까지 반응을 진행하였다. 두 번째 단계는 수분증발이 이루어진 슬러리를 일정한 온도(105, 150, 300, 및 600°C)로 유지된 가열로에 넣고 각 시간조건별 가열시키는 이차 코팅반응 단계이다. 가열이 진행된 후, 초순수를 사용하여 ICS를 반복하여 세척하고 다시 105°C에서 2시간 건조한 후 보관용기에 보관하여 사용하였다. Table 1에는 이차코팅시의 코팅시간, 코팅온도 및 Fe(III) 주입농도 변화에 따른 제조시험 조건을 요약하여 나타내었다. 모든 실험용액의 pH 조절은 HNO₃와 NaOH 용액을 사용하여 실시하였으며, Orion사의 pH meter(940 AT1)를 사용하여 측정하였다.

제조한 ICS의 Fe 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 ICS로부터 Fe를 용출한 후 원자흡광분석기 (AA 6401F, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다.

2.3. ICS의 비소 흡착성능 및 내산성 실험

ICS의 As(V) 흡착실험은 먼저 As(V) 표준 시약 (Na₂HAsO₄ · 7H₂O 98%+, Sigma-Aldrich Co.)과 초순수 (Milli-Q water)를 사용하여 제조한 1.0 및 4.0 mg/L As(V) 오염수를 대상으로 50 mL 폴리프로필렌 튜브(Falcon Co.)에 초기 pH 4.5와 이온세기 (0.01 M NaNO₃)를 조절한 45 mL 비소 오염

Table 1. Preparation of ICS with variation of parameters in the secondary coating (100 mL Fe(III) solution and 80 g sand)

Parameter	Fe(III) dosage (mol Fe/kg sand)	Baking Temp. (°C)	Baking Time(hr)
Preparation #1	0.125	150	1, 2, 4, 24
Preparation #2	0.01	105, 150, 300, 600	1
Preparation #3	0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6	150	1

수와 각 조건에서 제조한 ICS 0.5 g을 각각 주입하고 Hag rotator (FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 8시간 동안 흡착반응을 진행하였다. 이후 ICS에 흡착되지 않은 용존 비소 농도를 측정하기 위해 각 시료를 원심분리기(회전속도 15,000 rpm)에 넣고 일차로 고액분리 시키고 다시 상등액을 0.45 µm 멤브레인 필터를 사용하여 여과한 후 1 mL를 취하여 희석한 후 용액중의 비소농도를 측정하고 초기비소 주입량과 이 측정값을 이용하여 ICS 흡착에 의한 비소 흡착량을 계산하였다.

수용액중의 비소 농도 측정은 미국 Standard Methods 311 (Arsenic and Selenium by Hydride Generation/Atomic Absorption Spectrometry) 측정법에 따라 비화수소 발생장치장착된 원자흡광분석기(AA 6401F, Shimadzu Co.)를 이용하여 측정하였다.

여러 방법 및 조건들을 사용하여 제조한 ICS들의 내산성을 측정하기 위하여 이온세기를 0.01 M로 맞춘 용액 200 mL에 각 ICS 2 g을 넣고 용액의 pH를 2로 조정된 후 시간 변화(1, 3, 6, 24 hr)에 따른 철의 용출량을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 모래입경별 철 코팅에 미치는 일차 코팅온도 효과

입경크기가 다른 4개의 주문진사를 지지체로 각각 사용하고 진공회전 증발기 수조의 온도를 50, 70, 및 90°C로 달리 하여 철을 일차 코팅시키고 이후 가열로에서의 이차코팅가열온도를 105°C로 모두 고정하여 제조한 ICS의 철 코팅 효과는 Fig. 1과 같다. 반응온도가 높아짐에 따라 특히 0.5 mm 이하의 작은 입경의 모래에서는 Fe 코팅효과가 뚜렷이 향상되었지만 0.5 mm 이상의 모래입경에서는 철코팅량의 변화는 미미하게 나타났다. 이러한 현상은 모래입경이 작아 질수록 비표면적이 늘어나고 이로 인해 코팅되는 철의 양이 늘어난 현상으로 여겨진다. ICS를 중금속 흡착처리를 위한 여과재질로 적용하는 것을 고려할 때 지나치게 작은 입경의 ICS는 ICS가 채워진 칼럼을 오염된 지하수 또는 폐수가 통과하는데 있어서 많은 에너지가 필요하므로 철 코팅량이

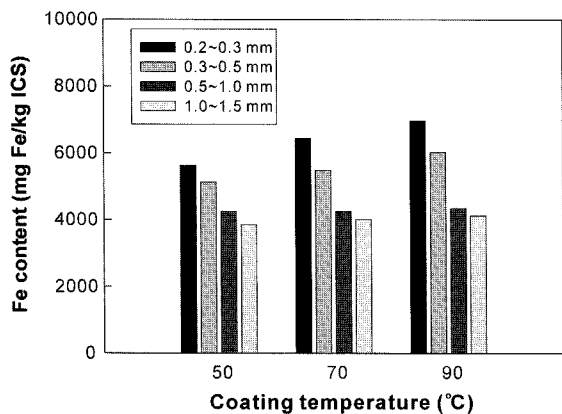


Fig. 1. Effects of primary coating temperature and sand size on the coated amount of Fe(III) onto sand.

다소 적지만 입경분포가 0.5~1.0 mm인 모래를 사용하는 것이 실용적인 측면을 고려할 때는 바람직할 것이라 판단된다. 그리고 제조시간 및 제조에너지 비용을 고려하여 일차 코팅반응에서의 적정 반응온도를 70°C로 선정하였다.

천연 주문진 모래 중에도 광물성분으로 Fe의 양이 상당량 존재하고 있으므로 순수 Fe 코팅에 의한 모래 중 Fe 농도증가를 알아보기 위하여 70°C 반응조건에서 일차 코팅시킨 후 이후 이차 코팅의 가열온도를 105°C로 하여 제조한 ICS의 철 코팅 량과 Fe 코팅 전 생 모래중의 Fe 함유량을 비교한 것을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 생모래 중에도 많은 양의 Fe가 존재함을 알 수 있으며 입경분포가 0.5~1.0 mm인 생 모래의 경우 Fe 함유량은 모래 kg당 2,500 mg 이었으며 입경이 작은 모래일수록 Fe 함유량도 증가하였다. Fe(III) 코팅반응에 의한 모래중의 Fe 농도 증가량은 전체적으로 생 모래중의 Fe 농도 기준으로 약 40~45% 증가된 Fe 농도 값을 얻을 수 있었다. 모래 입경이 작을수록 코팅된 산화철 양의 증가로 인해 모래표면의 색은 더 짙은 붉은색을 나타내었다.

3.2. 이차 코팅온도 및 시간변화에 따른 철 코팅량 및 As(V) 제거 효과

초기 Fe(III) 주입량을 0.125 mol Fe(III)/kg sand로, 일차 코팅온도를 70°C로 하고 이차코팅(baking) 온도조건을 105, 150, 300, 및 600°C로 변화시켜가면서 1시간 동안 가열시켜 제조한 ICS의 철 코팅결과는 Fig. 3과 같았다. 105°C 보다 높은 온도에서는 코팅된 철의 양이 10% 가량 증가하였지만 온도조건별 제조된 ICS의 철 함유량은 전체적으로 3,000~3,500 mg Fe/kg ICS의 범위 값을 보여주었으며 이차 코팅온도는 철 코팅량의 변화에는 큰 영향을 미치지 못하는 요소로 나타났다. 이차 코팅시간 변화에 따른 코팅효과를 보기위해 코팅온도를 105°C로 하고 24시간 가열한 경우와 코팅온도를 600°C로 하고 코팅시간을 1, 3, 5, 12, 24 시간으로 달리하였을 때, 각각의 조건에서 제조한 ICS의 철 함유량을 측정한 결과 코팅시간도 철의 코팅량 변화에 큰 영향을 미치지 못하였다.

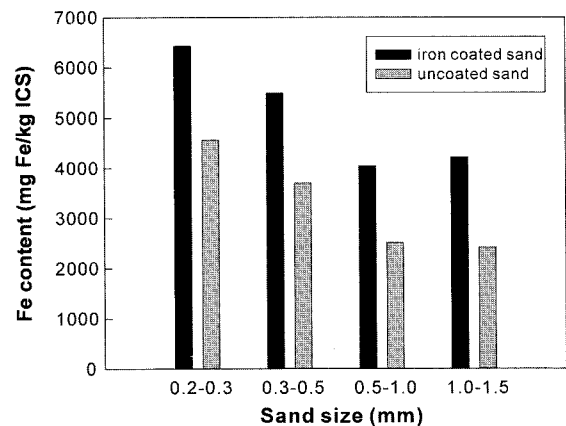


Fig. 2. Comparison of Fe content between iron coated sand and raw sand (primary coating temperature 70°C).

Fig. 4는 이차 코팅온도를 달리하여 제조한 각각의 ICS를 흡착제로 사용하였을 때 pH 4.5 조건에서 초기농도 4 ppm의 As(V) 흡착효율을 나타내고 있는데 As(V) 흡착효율은 이차 코팅온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. As(V)의 흡착성능은 150°C까지는 큰 변화가 없었지만 이후 고온의 가열조건에서 점차 감소하여 105°C 및 150°C에서 제조한 ICS의 As(V) 흡착능의 30% 정도로 나타났다. 이는 가열조건에 따라 ICS에 피복된 산화철의 물리화학적 구조변화가 예상되며 이로서 As(V)의 흡착성능에 큰 영향을 미친 것으로 여겨지는데 향후 분광학적인 증거를 찾는 연구가 진행되어져야 할 것이다. Fe 코팅효과와 As(V)의 흡착성능 두 가지를 모두 고려하였을 때 ICS의 이차 코팅 최적조건은 150°C 가열온도에서 1시간 정도 가열하는 것으로 결정되었다.

3.3. Fe(III) 주입농도별 철 코팅량 및 비소제거 효과

이번에는 Fe(III)의 주입조건에 따른 ICS의 Fe 코팅효과 및 흡착성능을 알아보기 위하여 Fe 주입농도를 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 Fe(III) mol/kg sand 조건에서 각각

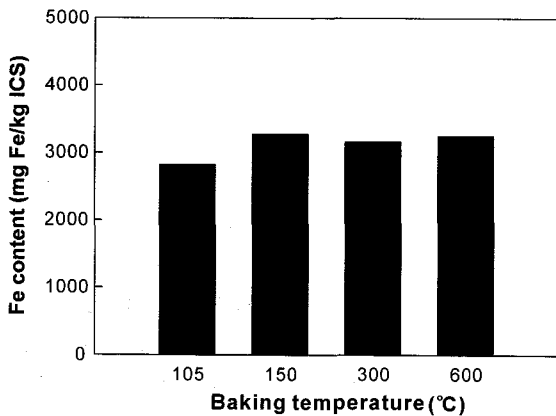


Fig. 3. Fe content of ICSs prepared at different secondary coating temperatures(°C). (baking time = 1 hr)

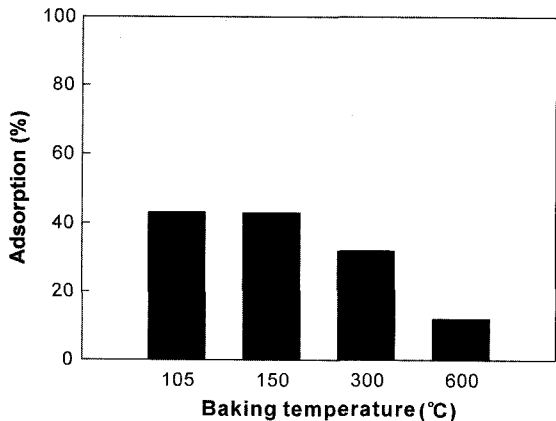


Fig. 4. Removal of As(V) by ICSs prepared at different secondary coating temperatures (°C). (pH=4.5, initial As(V)=4 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃, ICS dosage = 0.5 g)

달리하고 70°C에서의 일차 코팅반응을 진행한 후 150°C 조건에서 이차 코팅반응을 1시간 동안 진행하여 얻어진 ICS의 Fe 코팅량 및 pH 4.5 조건에서 초기농도 4 ppm의 As(V) 흡착효율을 Fig. 5, 6, 7에 각각 나타내었다. Fig. 5에 나타난 것처럼 ICS의 Fe 코팅량은 Fe(III) 주입조건이 0.8 Fe(III) mol/kg sand될 때까지는 뚜렷이 증가하였지만 그 이상에서는 큰 차이가 없었다. Fig. 6은 Fe(III)의 주입조건에 따른 As(V)의 흡착능을 도시한 결과로서, ICS의 Fe 코팅량은 Fe(III) 주입조건이 0.1 Fe(III) mol/kg sand가 될 때까지는 급격히 증가하였지만 이후 0.8 Fe(III) mol/kg sand 일때까지는 코팅량이 증가되는 기울기가 둔화되었으며 0.8 Fe(III) mol/kg sand 조건에서 최대값을 보여주었다. Fig. 7은 코팅된 Fe의 양에 대한 As(V)의 흡착능을 도시한 것으로서, 1,300 mg Fe(III)/kg ICS 일때를 기준으로 그 이하에서는 As(V) 흡착능이 빠르게 증가하였지만 그 이상에서는 흡착능의 증가가 점차 둔화되었으며 4,400 mg Fe(III)/kg ICS에서는 오히려 감소하는 것으로 나타났는데 본 연구결과만을 가지고는 이에 대한 원인규명이 불가능하였다.

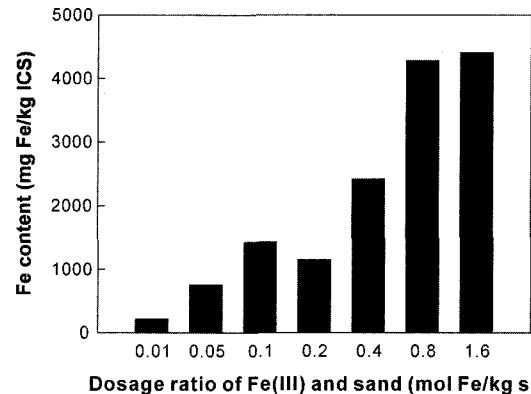


Fig. 5. Fe content of ICSs prepared at different dosage ratio of Fe(III) and sand (mol Fe/kg sand). (baking time = 1 hr, baking temp. = 150°C)

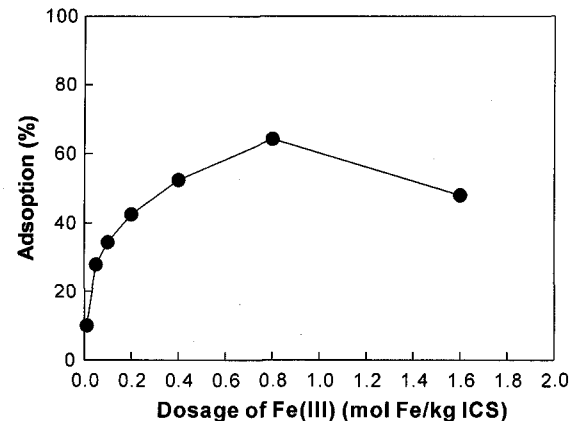


Fig. 6. Adsorption of As(V) with ICS prepared at different dosage ratio of Fe(III) and sand. (pH=4.5, initial As(V)=4 ppm, baking time = 1 hr, baking temp. = 150°C)

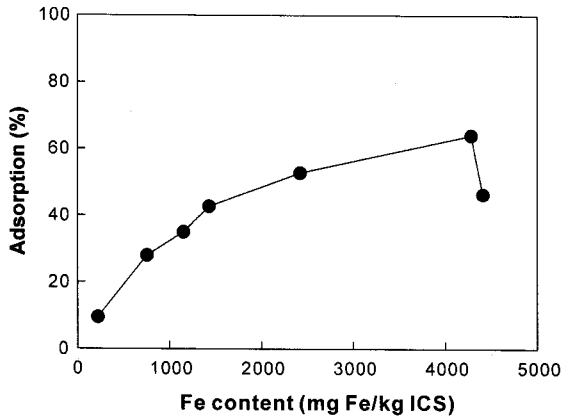


Fig. 7. Variation of percent adsorption of As(V) based on the coated amount of Fe(III) on ICS prepared at different dosage ratio of Fe(III) and sand. (pH=4.5, initial As(V)=4 ppm, baking time=1 hr, baking temp. = 150°C)

본 연구에서 수행한 제조조건 범위에서는 코팅된 Fe 양에 따른 As(V)의 제거효율과 경제성을 고려할 때 Fe의 주입조건은 0.1 Fe(III) mol/kg sand 조건이 바람직한 것으로 나타났다.

3.4. ICS의 내산성

ICS를 폐광산 주변의 강한 산성의 광산배수에 의해 오염된 지하수 및 지표수를 처리하기 위한 여과재질로서 사용되려면 내산성이 확보되어야 한다. 여러 방법 및 조건들을 사용하여 제조한 ICS들의 내산성을 측정하기 위하여 이온세기를 0.01 M로 맞춘 용액 200 mL에 각 ICS 2 g을 넣고 용액의 pH를 2로 조정후 시간 변화에 따른 철의 용출량을 조사하였다. 철을 코팅시키지 않은 주문진사의 경우에도 모래에 함유된 철에 의해 시간이 경과함에 따라 용출되는 철의 분율이 점점 증가하였으며 24시간 경과 후에는 전체 철의 2% 정도가 용출되었다. 주문진사에 Fe(III)용액을 사용하여 철을 코팅시킨 ICS들의 경우에는 이차코팅 온도 및 시간에 따라 코팅된 철의 내산성이 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 105°C에서 코팅시킨 ICS의 경우에는 600°C에서 시간을 달리하면서 코팅시킨 여러 다른 ICS 들보다 모든 시간대에서 철의 용출이 많은 것으로 나타나서 코팅온도가 주요 변수임을 알 수 있었다. 이러한 코팅온도 이외에 코팅시간도 철의 안정도에 크게 영향을 주는 것으로 나타났다. 즉 600°C의 코팅 온도 조건에서 코팅시간을 변화시켰을 때 용출되는 철의 양도 변화되었다. 24시간 동안 용출 실험을 한 후에 나타난 철의 용출량은 코팅시간을 1시간에서 2시간으로 늘려 주었을 때 33% 감소하였지만 2시간 이상의 코팅시간에서는 큰 변화가 없어서 최적 코팅시간은 2시간이 됨을 알 수 있었다. 이러한 코팅온도 및 코팅시간은 실용화된 ICS를 제조하는데 있어서 중요한 경제적인 요소로 작용하게 될 것이므로 내산성의 증가가 더 이상 증가하지 않는 측면에

서는 2시간 이상의 코팅시간은 에너지 소모면에서 유리하지 않는 것으로 여겨진다. ICS의 내산성은 용액의 pH에 민감하게 의존하였는데, pH 3 이상에서는 모든 조건에서 제조한 ICS들로부터 용출되는 철은 분석기기의 검출한계(0.1 ppm) 이하의 좋은 결과를 나타내어서 ICS를 pH 3 이상의 환경조건에서 발생하는 비소를 함유한 오염수 처리를 위한 흡착재질로 응용시 철의 용출에 의한 환경문제가 발생하지 않을 것으로 여겨진다.

3.5. ICS에 의한 비소제거 성능

최적 제조조건 (이차 코팅온도 = 150°C, 코팅시간 = 1 hr, Fe 주입농도 = 0.1 mol/kg sand)에서 제조한 ICS의 비소와의 반응특성을 회분식 반응실험을 실시하여 조사하였다. 먼저 As의 산화상태에 따른 ICS의 흡착성능을 비교하기 위하여 pH 4.5조건에서 As(III)와 As(V)에 대한 ICS의 흡착등온선을 구하였다. Fig. 9에서 알 수 있듯이, ICS에 대한 As의 흡착경향은 산화상태가 높은 As(V)의 경우에 더 높게 나타났다. 이와 같은 결과는 산화상태 차이에 따른 수중에 존재하는 As의 종분화특성 차이에 의하여 나타난 흡착경향으로서, As(V)의 경우는 pH 4에서 10범위에서 주로 H₂AsO₄⁻와 HAsO₄²⁻의 음이온 형태로 존재하는 반면에 As(III)의 경우는 H₃AsO₃⁰ 형태의 중성형으로 존재하여서 철표면과의 반응성이 As(V) 보다는 약한 것으로 알려져 있다.⁷⁾ Langmuir 등온흡착식($q = Q_c b / (1 + C_e b)$)을 이용하여 ICS에 대한 As(III) 및 As(V)의 최대흡착량(Q, mg/g) 및 흡착계수(b)를 구하기 위해, 용액상의 흡착질 농도 (C_e, mg/L) 역수인 1/C_e에 대한 ICS에 흡착된 흡착질 농도 (q, mg/g) 역수 1/q를 도시한 선형관계식을 사용하였다. 직선의 상관관계(r²)는 As(III) 및 As(V) 모두 0.985 이상으로서 좋은 직선성을 보였으며, ICS에 대한 As(III) 및 As(V)의 최대흡착량 Q는 각각 0.094 mg/g 및 0.165 mg/g를 보였으며 흡착계수 b는 각각 1.67 및 5.32로 얻어졌다. 양 등⁷⁾은 석영사를 지지체로 사용하고 Goethite형의 3가철이 코팅된 ICS를 사용한 As(III) 등온흡착 실험에서 최대흡착량 Q가 0.091 mg/g 됨을 보고하였다.

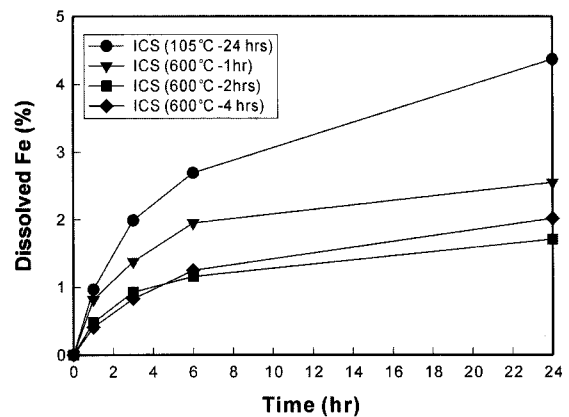


Fig. 8. Percentage of dissolved Fe(total) from several ICS. (pH 2.0, ionic strength = 0.01 M NaNO₃)

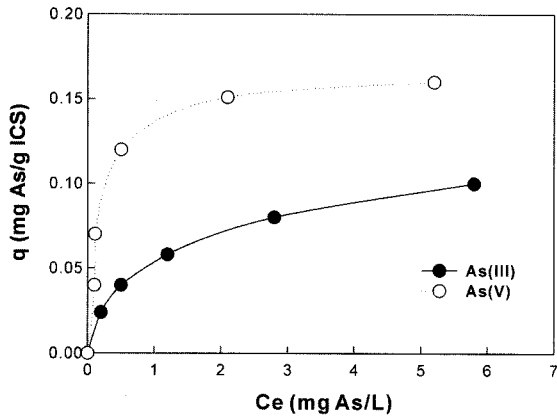


Fig. 9. Adsorption behavior of ICS for As(III) and As(V). (pH = 4.5, ionic strength = 0.01 M NaNO₃)

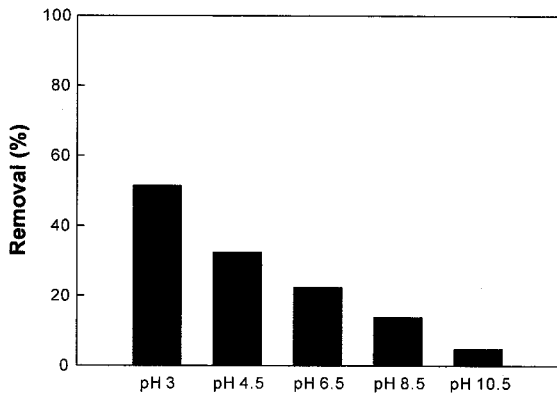


Fig. 10. As(V) adsorption by ICS at different initial pH. (ICS = 0.5 g/45 mL, As(V) = 4 ppm, ionic strength = 0.01 M NaNO₃)

본 실험조건에서 얻어진 ICS의 비소 최대흡착량은 As(V)의 경우가 As(III)의 경우에 비하여 약 2배 정도 높은 것으로 나타나 금속(수)산화물에 대한 As의 일반적인 흡착경향과 부합하고 있다. 따라서 흡착에 의한 As의 제거효율을 높이기 위해서는 사전처리단계로서 As(III)를 산화상태가 높은 As(V)로 전환한 후 처리하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

초기 pH 조건에 따른 ICS의 As(V) 흡착효과를 알아 보기 위하여 초기 pH 3.0, 4.5, 6.5, 8.5, 10.5 각각의 조건에서 초기 As(V) 농도가 4 mg/L인 오염수를 대상으로 이전의 흡착속도론 실험결과를 토대로, 모든 흡착실험은 8시간 이상 시켜서 충분히 흡착에 도달하게 한 후 얻어진 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 본 실험조건에서 대부분 음이온 형태로 존재하는 As(V)는 pH가 감소할수록 흡착능이 증가하는 전형적인 음이온형 흡착경향을 보여서 ICS는 강한 산성을 띄는 오염수내에 함유된 As(V)를 제거하는데 효율적임을 알 수 있었다.

4. 결론

주문진사를 이용한 ICS 제조 및 비소의 흡착실험에 관한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) ICS는 일차 및 이차 코팅과정을 거쳐서 제조할 수 있었으며 같은 조건에서의 ICS 제조효율은 모래의 입경이 작을수록 비표면적의 증가로 인해 높게 나타났다.

2) Fe(III)의 코팅효율은 이차 코팅온도 및 시간에 크게 영향을 받지 않았지만 As(V) 흡착성능은 이차 코팅온도에 크게 영향을 받아서 150°C 이상에서 As(V)의 흡착성능은 점차 감소하였으며 600°C에서 제조한 ICS는 105°C 및 150°C에서 제조한 ICS의 As(V) 흡착능의 30% 정도로 나타났다. 코팅효과와 As(V)의 흡착성능을 모두 고려할 때 ICS의 최적 이차 코팅조건은 150°C 및 1 hr인 것으로 결정하였다.

3) Fe(III)의 주입농도 변화에 따른 철 코팅효율은 0.8 Fe(III) mol/kg sand 될 때까지는 뚜렷이 증가하였지만 그 이상에서는 큰 차이가 없었으며 As(V) 흡착능은 0.8 Fe(III) mol/kg sand 조건에서 최대값을 보였다.

4) ICS로 부터의 철의 용출은 이차코팅온도 및 시간이 주요변수로서, pH 2 조건에서는 코팅온도 및 코팅시간을 늘릴수록 안정성 증가에 의해 용출되는 철의 양이 감소하였으며 pH 3 이상에서는 제조한 ICS들로부터 철의 용출량은 검출한계 이하로 나타났다.

5) ICS에 대한 As(V)의 흡착은 낮은 pH에서 흡착량이 증가하는 전형적인 음이온형 흡착경향을 보여서 ICS는 강한 산성을 띄는 오염수내에 함유된 As(V)를 제거하는데 효율적임을 알 수 있었다.

6) ICS에 대한 As(III) 및 As(V)의 흡착경향은 모두 Langmuir 등온흡착식 ($q = \frac{QC_{aq}b}{1+C_{aq}b}$)으로 잘 설명할 수 있었으며 비소 최대흡착량은 As(V) 경우 As(III)에 비해 약 2배 정도 높은 것으로 나타났다.

사 사

이 논문은 환경부 차세대 핵심환경기술 개발사업의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 김명진, 안규홍, 정예진, “토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형,” 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
2. Manning, B. A., Hunt, M. L., Amrhein, C., and Yarmoff, J. A., “Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 5455 ~ 5461(2002).
3. McBride, M. B., *Environmental Chemistry of Soils*, Oxford University Press, New York, pp. 121 ~ 168(1994).
4. Jain, A., Raven, K. P., and Loeppert, R. H., “Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry,” *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179 ~ 1184(1999).
5. Fendorf, S., Eick, M. J., Gossel, P., and Sparks, D. L., “Arsenate and chromate retention mechanism on goethite.

1. Surface structure," *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 315~320(1997).
6. Yang, J. K., Barnett, M. O., Jardine, P. M., Basta, N. T., and Casteel, S. W., "Adsorption, sequestration, and bioaccessibility of As(V) in soils," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 4562~4569(2002).
7. 양재규, 이성일, 유대환, 권혁기, 성준용, 조주환, "Iron-Coated Sand의 독성 3가 비소 흡착성능," *대한환경공학회지*, **25**(7), 853~859(2003).