

MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용

정재현 · 양재규 · 송기훈 · 장윤영[†]

광운대학교 환경공학과

(2005년 11월 1일 접수, 2006년 1월 12일 채택)

Preparation of MnO₂-Coated Sand and Oxidation of As(III)

Jae-Hyun Jung · Jae-Kyu Yang · Ki-Hoon Song · Yoon-Young Chang[†]

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT : MnO₂-Coated Sand(MCS) was prepared with variation of coating temperature, coating time, and dosage of initial Fe(III) with two kinds of sands such as Joomoonjin and quartz sand. An optimum condition for the preparation MCS was determined from the coating efficiency as well as the oxidation efficiency of As(III). Coating efficiency of Mn was strongly dependent on the coating temperature but quite similar over the investigated coating time, showing an increased coating efficiency at higher coating temperature. In contrast to coating efficiency, the oxidation efficiency of As(III) by MCS was severely reduced as increase of coating temperature. By considering these results, an optimum coating temperature and time for the preparation of MCS was selected as 150°C and 1-hr, respectively. Coating efficiency increased as the dosage of initial Mn(II) increased, while As(III) oxidation was maximum at 0.8 Mn(II) mol/kg sand. The solution pH was identified as an important parameter affecting stability of MCS, and dissolution of Mn from MCS increased as pH decreased. Oxidation rate of As(III) increased as the dosage of MCS increased as well as solution pH decreased.

Key Words : As, Oxidation, Manganese-Coated Sand

요약 : 주문진사 및 석영사를 담체로 사용하여 코팅온도, 코팅시간, 및 초기 망간용액 주입농도를 변화시키면서 망간(IV)을 코팅시킨 모래흡착제(MnO₂-Coated Sand, MCS)를 제조하였으며 As(III)의 산화효율을 비교하였다. MCS 제조의 최적조건은 코팅효율 및 As(III) 산화능으로 부터 선정하였다. 망간 코팅효율은 코팅시간에는 크게 영향을 받지 않았지만 코팅온도가 증가함에 따라 증가하였다. 반면 As(III)의 산화능은 코팅온도가 증가됨에 따라 크게 감소하여 나타났다. 이러한 결과들을 고려하여 MCS의 최적 코팅 조건을 150°C 온도조건과 1시간의 가열시간으로 선정할 수 있었다. Mn(II) 주입농도가 늘어남에 따라 망간 코팅효율은 뚜렷이 증가하였지만 As(III)의 산화능은 0.8 Mn(II) mol/kg sand 조건에서 최대값을 보여주었다. MCS로 부터의 망간의 용출은 pH가 감소함에 따라 크게 증가하여 나타났다. 최적 조건에서 제조한 MCS를 사용하여 As(III)의 산화반응 특성을 회분식 실험을 통하여 조사한 결과, MCS의 As(III) 산화특성은 MCS의 농도에 대하여 비례적인 반응속도를 보여주었으며 pH가 감소할수록 As(III)의 산화속도가 증가하였다.

주제어 : As, 산화, 망간코팅 모래흡착제

1. 서론

수계 내의 비소 오염은 광산개발과 같은 산업 활동에 의한 인위적인 요인과 기반암과 토양 및 미생물의 활동에 의한 자연적인 요인으로서 발생하며 미국서부, 태국, 방글라데시, 아르헨티나, 칠레, 중국, 멕시코 등에서 비소오염으로 인한 지하수 및 토양내의 광범위한 비소오염이 보고되고 있으며 이로 인한 인체 내로의 급성 및 만성 증독현상의 피해 사례가 심각한 것으로 보고 된 바 있다.^{1,2)}

국내의 경우에도 산업 활동에 의한 비소오염이 보고되고 있다.^{3~5)} 경북 울진의 금강광산 등을 비롯한 많은 국내 휴·폐광산에서 광미나 폐석 등을 적절한 처리과정을 거치지 않고 방치함으로 자연에 노출된 광석들이 산성비로 인해 비소

가 용출되어 토양오염 우려기준을 초과하여 주변의 토양, 하천수, 지하수, 농경지에 오염되어 비소오염 위험에 처해있는 상황이다.^{4,5)} 그리고 휴·폐 금속광산 뿐 아니라 비소함유 농약, 화학작용제, 비료, 정유제품과 그리고 토양매립 폐기물로 인한 지하수의 고농도 비소오염의 심각성으로 인해 비소오염에 대한 사회적인 관심이 증가하고 있다.²⁾

비소는 환경 특성에 따라 다양한 형태의 산화상태(+5, +3, 0, 그리고 -3)를 가지며 자연 환경상에서 무기비소는 대개 arsenite(As(III)) 및 arsenate(As(V))로 존재하며 용존 As(III) 및 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다.⁶⁾ As(V)는 산화조건이 지배적인 환경 하에서 pH에 따라 H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ 및 AsO₄³⁻ 등과 같은 deprotonated oxyanions 형태로 존재하지만 한다.⁷⁾ 반면 환원조건에서는 As(V)에 비해 상대적으로 독성이 큰 As(III)가 열역학적으로 안정하게 존재하며 pH에 따라 H₂AsO₃⁰, H₂AsO₃⁻, 및 HAsO₃²⁻ 등으로 존재한다.⁸⁾ 그렇지만 지하수와 함께 유동하는 과정에서 산화-환원 환경의

[†] Corresponding author

E-mail: yychang@daisy.kw.ac.kr

Tel: 02-940-5496

Fax: 02-918-5774

변화와 지하 매질과의 수리지구화학적 반응에 따라서 비소의 독성과 이동성이 변화될 수 있으며 산화 수질환경에서도 생물학적 작용에 의해 As(V)가 As(III)로 환원될 수 있음이 보고된 바 있어⁹⁾ 혐기성 분위기의 지하수 및 생물학적 활동이 강한 토양내부에서는 As(III) 및 As(V)가 동시에 존재할 수 있다.¹⁰⁾ 특히 As(III)는 As(V)보다 자연수내에서 이동성이 좋으며 수질처리과정에서 제거가 어렵다.

비소로 오염된 토양 및 지하수를 복원하기 위한 기술로는 공침 및 침전, 이온교환, 활성알루미나에 의한 흡착, 역삼투여과, 멤브레인 여과, 전기투석 등이 있다.¹¹⁾ 그러나 이러한 기술들은 슬러지의 다량 발생 혹은 처리비용이 비싼 단점이 있으며 무엇보다도 이러한 방법들은 As(V) 제거에는 효과적이지만 As(III)를 처리하는 데는 한계를 지닌다는 것이 큰 단점이다.¹²⁾ 따라서 이러한 As(III) 처리효율의 단점을 개선하기 위해서는 As(III)를 As(V)로 산화시키는 사전 산화단계를 첨가하여야 한다. As(III)는 O₂, 염소, KMnO₄, H₂O₂, 펜톤 산화, TiO₂ 광촉매반응 및 O₃ 산화 등과 같은 사전 산화 과정에 의해서 As(V)로 전환될 수 있다. 하지만 이러한 산화기술들은 산화속도가 느리거나 혹은 기술방법들이 명확하게 제시되어 있지 않을 뿐 아니라, As(III) 사전 산화 이후 발생하는 As(V)를 처리하기 위해 기존처리공정을 사용하는 이중처리 시스템으로서 처리장 부지소요가 많고 관리요소가 많은 단점이 있다.

이러한 단점들을 보완할 수 있는 새로운 방안으로서는, As(III)를 산화시키기 위한 여과재질로 망간코팅모래(MCS)와 As(V)를 흡착제거하기 위한 여과재질인 철코팅모래(ICS)를 단일 여과시스템 내에 동시에 사용하여 As(III) 및 As(V)를 동시에 처리할 수 있는 여과시스템 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.¹³⁾ 본 연구에서는 MCS와 ICS를 이용한 신개념의 As(III) 처리 여과시스템을 개발하기 위한 기초 단계로서, As(V)보다 독성이 강하고 이동성이 큰 As(III)를 As(V)로 효율적으로 산화시키기 위한 여과재질인 MCS의 최적 제조조건 연구와 이를 이용한 독성 As(III)의 산화반응 조건을 연구하였다.

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 0.1N HCl 용액으로 모래를 1차 세척한 후 사용하였다.

2.2. 망간코팅 모래흡착제(MCS) 제조

MCS를 제조하는 과정은 크게 두 단계로 구분하였다. 첫 번째 단계는 모래 지지체와 2가 망간 용액을 진공 회전 중

Table 1. Preparation of MCS with variation of parameters in the secondary coating(100 mL Mn(II) solution and 200 g sand)

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

발기(Eyela Co.)에 함께 넣고 100°C 이하의 일정온도 및 감압조건에서 일정한 교반속도로 회전시키면서 2가 망간 용액 및 모래가 함유된 슬러리로부터 용존산소에 의한 망간의 산화와 함께 수분을 점차 증발시켜 슬러리 중의 망간의 농축에 따른 모래표면으로의 철의 부착이 쉽게 일어날 수 있도록 유도하는 일차 코팅반응 단계이다. 일차코팅을 위해 시약급 Mn(NO₃)₂·6H₂O(Junsei chemical Co.)와 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 먼저 0.4 M의 망간 저장용액을 제조하였다. 이후 Mn(II) 주입농도별 코팅효과를 보기위해 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 Mn(II) mol/kg sand 등과 같은 희석된 Mn(II) 용액을 각각 제조하여 사용하였다. 각 농도별 제조한 Mn(II) 용액을 주문진사 일정량(온도조건별 실험 200 g, 농도조건별 실험 50 g)을 진공 회전 증발기(Eyela Co.)에 담체의 비율을 각각 달리하여 주입하고, 반응온도 70°C 조건에서 일정한 회전교반속도로 혼합하면서 혼합시료중의 수분이 90% 이상 증발될 때까지 반응을 진행하였다. 두 번째 단계는 수분증발 및 산화가 이루어진 슬러리를 일정한 온도(105, 150, 300, 및 600°C)로 유지된 가열로에 넣고 각 시간조건별 가열시키는 이차코팅 및 산화반응 단계이다. 가열이 진행된 후, 초순수를 사용하여 MCS를 반복하여 세척하고 다시 105°C에서 2시간 건조한 후 보관용기에 보관하여 사용하였다. Table 1에는 이차코팅시의 코팅시간, 코팅온도 및 Mn(II) 주입농도 변화에 따른 제조시험 조건을 요약하여 나타내었다. 모든 실험용액의 pH 조정은 HNO₃와 NaOH 용액을 사용하여 실시하였으며, Orion사의 pH meter(940 ATI)를 사용하여 측정하였다.

제조한 MCS의 Mn 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 MCS로부터 Mn을 용출한 후 유도분극플라즈마 흡광광도계(ICP-AES)를 사용하여 측정하였다.

2.3. MCS의 As(III) 산화성능 실험

MCS의 As(III) 산화실험은 먼저 As(III) 표준 시약(NaAsO₂) 0.05 M, Merck Co.)과 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 제조한 10 mg As(III)/L 농도의 인공비소오염수를 대상으로 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 초기 pH 4.5와 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 45 mL 비소 오염수와 각 조건에서 제조한 MCS 0.5 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 10시간 동안 산화반응을 진행하였다.

2.4. pH에 따른 Mn(II) 용출실험

pH에 따른 망간 용출실험은 먼저 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절된 초순수를 pH 2, 3, 4.5, 7로 각각 조절한 후 45 mL를 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 주입 후 MCS 0.5 g을 주입하여 일정시간(0.5, 1, 2, 4, 8, 12, 24 hrs)만큼 교반시키면서 실험하였다.

2.5. 망간 및 비소 이온(As(III), As(V)) 측정

제조한 MCS중의 Mn의 농도 측정은 미국 EPA Method 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 전처리한 후, 얻어진 용액상 시료를 유도분극플라즈마 흡광광도계(ICP-AES)를 사용하여 측정하였다.

본 수용액중의 비소농도 분석은 “수질공정시험법”에 의하여 채취한 시료를 0.45 μm 멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 ICP를 사용하여 수행하였으며, 본 연구에서 채택한 수용액중의 As(III)와 As(V)의 분리는 As(III) 표준용액(NaAsO₂ 0.05 M, Merck Co.)과 As(V) 표준 시약(Na₂HAsO₄ · 7H₂O 98%+, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하여 이온교환수지(DOWEX 1x8-100(Cl), Sigma-Aldrich Co.)가 채워진 칼럼을 통과시켜 비소의 이온 분리제거 효율을 먼저 확인한 후 반응시료의 분리측정을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 이차 코팅온도 및 시간별 제조시험

0.4 mol Mn(II)/kg sand의 초기 Mn(II) 주입조건에서 석영사를 사용하여, 일차 코팅온도를 70℃로 하고, 이차 코팅 온도 조건을 150, 300, 600℃로 달리하고 이차 코팅시간을 각각 1, 2, 4, 24 hrs로 변화시켜가며 제조하였다. 이차 코팅 온도 150℃에서 1시간 이하로 제조할 경우에는 시료내 수분의 완전한 건조가 이루어지지 않아 최소 코팅시간을 1시간으로 하였다. 제조한 MCS의 Mn 코팅정도를 보면 Fig. 1에 나타난 바와 같이 전체적으로 1.5~3 g Mn/kg MCS 범위를 나타내었다. Mn 코팅정도는 600℃ 이차 코팅온도조건에서 2~3 g Mn/kg MCS로 가장 높게 나타났으며 가열시간에 따른 Mn의 코팅효과는 큰 차이가 없었다.

석영사를 사용하여 각 이차 코팅온도 및 시간조건에서 제조된 MCS를 대상으로 MCS주입량에 따른 As(III)의 산화반응 실험을 수행한 결과 Fig. 2에서 보여주듯이 Mn 코팅효과가 가장 큰 600℃의 이차 코팅온도 조건에서 얻어진 MCS가 반대로 20% 이내의 가장 낮은 As(III) 산화효율을 나타내었다. 이는 이차 코팅조건에 따라 MCS에 피복된 산화망간의 물리화학적 구조가 달라짐에 따른 현상으로 여겨진다. 이차 코팅시간에 따른 MCS의 As(III) 산화효율 변화는 유사하게 나타났다. 이로서 전체적으로 볼 때 코팅효율 및 As(III)산화반응 성능은 코팅시간 보다는 코팅온도에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다.

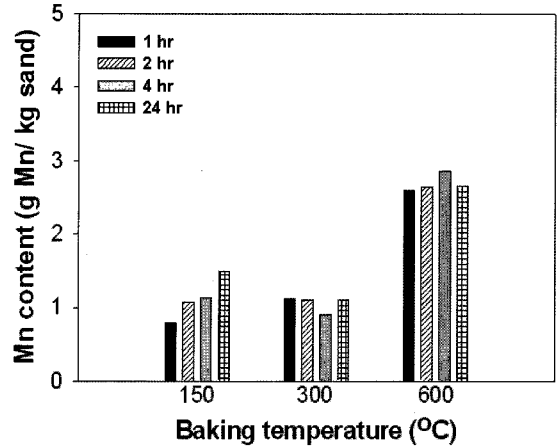
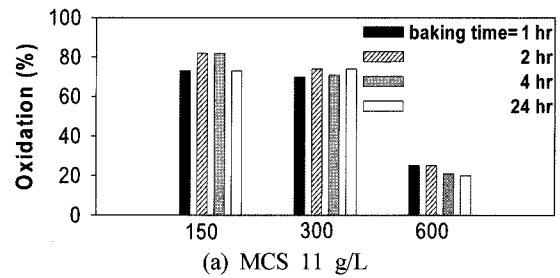
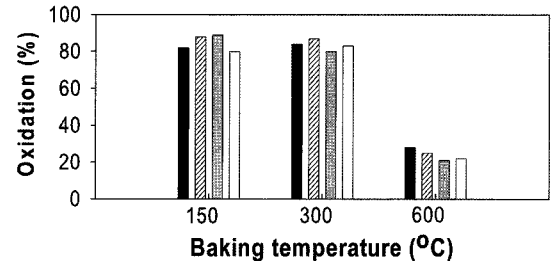


Fig. 1. Mn content of MCSs prepared at different baking temperatures(°C) and times(hr) with quartz sand.



(a) MCS 11 g/L



(b) MCS 22 g/L

Fig. 2. Oxidation removal of As(III) by MCS prepared with quartz sand at different baking temperature(°C) and time(hr) (pH = 4.5, initial As(III) = 10 ppm, ionic strength = 0.01 M NaNO₃).

3.2. 코팅담체에 따른 이차 코팅온도 조건 및 시간별 제조시험

석영사를 이용하여 온도조건별 제조된 MCS의 Mn 코팅량과 MCS의 As(III)의 산화율을 바탕으로 석영사와 주문진사를 이용하여 0.4 mol Mn(II)/kg sand의 초기 Mn(II) 주입조건과 이차 코팅시간 1 hr, 2 hr 조건에서 이차 코팅온도 조건을 105, 150, 300, 600℃로 변화시켜가며 제조한 MCS의 Mn 코팅결과를 Fig. 3에 나타내었다. Mn 코팅효과는 Fig. 3에 나타난 바와 같이 온도조건별 제조된 MCS의 Mn 코팅량은 105℃ 이상의 이차 코팅온도 조건에서 전체적으로 4.0 g Mn/kg MCS의 범위 값을 보여주었다. 또 석영사와 주문진사의 코팅효과에 있어 별 차이가 없음을 알 수 있었으며 이차 코팅시간에 따른 Mn 코팅량의 차이도 없었다.

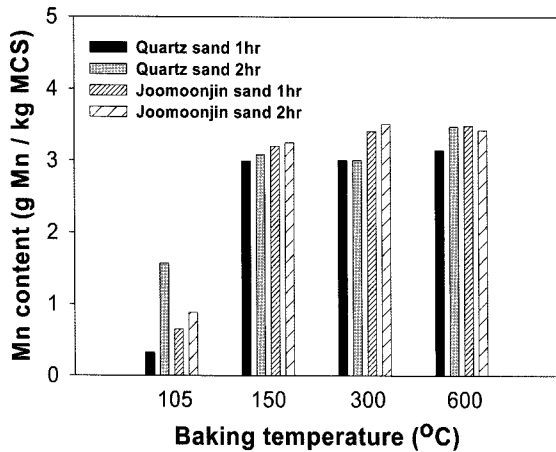


Fig. 3. Coated Mn content of MCSs prepared with quartz sand and joomoonjin sand at various baking temperature(°C) and time(hr) (initial mol Mn/kg sand = 0.1).

석영사와 주문진사를 사용하여 이차 코팅온도와 시간별 제조된 MCS의 As(III)의 산화능력은 105°C의 경우에는 적은 Mn 코팅량과 비례하여 낮은 산화효율을 보여주었으나, 600°C의 높은 이차 코팅온도 조건에서는 코팅된 산화망간의 산화능력이 떨어지는 것으로 나타났다(Fig. 4). 따라서 MCS의 산화능력은 Mn의 코팅량뿐만 아니라 이차 코팅온도 조건에 따라 다른 형태로 얻어진 MCS에 피복된 산화망간의 물리화학적 구조에 따라서 다르게 나타남을 제시하고 있다. 본 실험조건에서 수행한 결과에 따라 Mn 코팅효과와 As(III)의 산화성능 두 가지를 함께 고려할 때 MCS의 최적 이차 코팅 조건은 150°C 온도조건에서 1 hr 동안 코팅반응을 진행시키는 것이 바람직한 것으로 판단된다. 또한 Mn 코팅효과와 As(III)의 산화효율에 있어 주문진사를 사용하여 제조한 MCS와 석영사를 사용하여 제조한 MCS 사이에 큰 차이가 없으므로 담체 공급이 쉽고 가격이 저렴한 주문진사를 이용하는 것이 바람직한 것으로 나타났다.

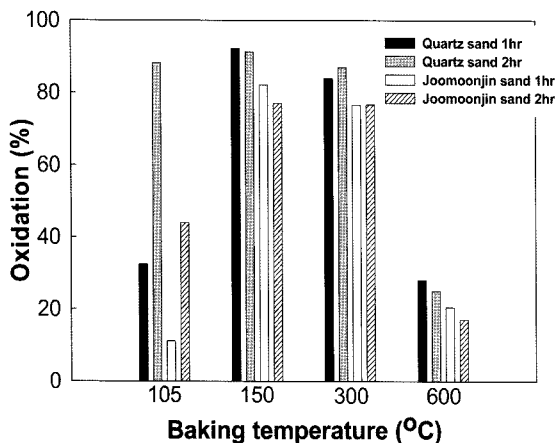
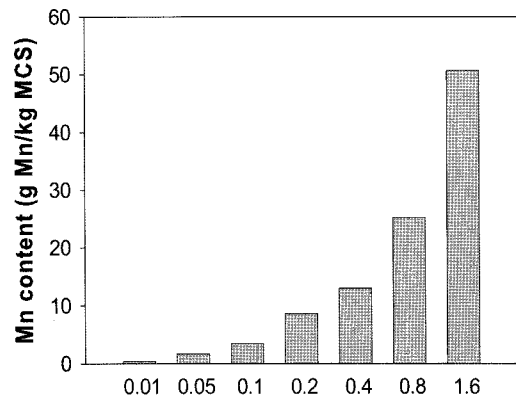


Fig. 4. Oxidation removal of As(III) by MCS prepared with quartz sand and Joomoonjin sand at different baking temperature(°C) and time(hr) (pH=4.5, initial As(III) = 10 ppm, ionic strength = 0.01 M NaNO₃).

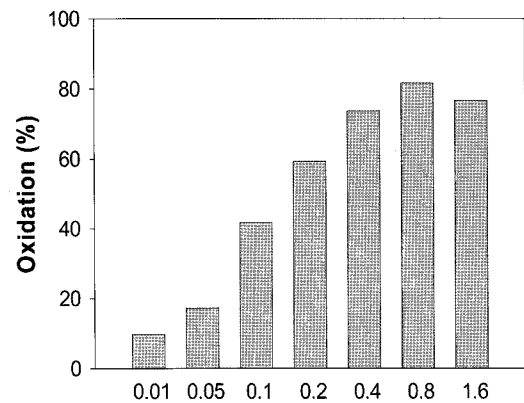
3.3. Mn(II)주입조건별 제조시험

Mn(II)의 주입조건에 따른 MCS의 Mn 코팅효과 및 산화성능 및 산화성능을 알아보기 위하여 Mn 주입농도를 각각 0.01, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.8, 1.6 Mn(II) mol/kg sand 조건에서 각각 일차 코팅반응을 진행한 후 이전의 결과를 바탕으로 baking을 150°C 조건에서 1 hr 동안 진행하여 얻어진 각각의 MCS의 Mn 코팅량 및 As(III) 산화효과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. MCS의 Mn(II) 주입조건에 따른 Mn 코팅효과는 MCS의 Mn(II) 코팅량이 Mn(II) 주입량 증가에 따라 꾸준히 비례하여 증가함을 보여주고 있다. 이와 같은 산화망간 코팅량의 꾸준한 증가는 MCS의 표면에서 nucleation 효과에 의해 산화망간의 지속적인 집적이 이루어진 것으로 판단된다. 그러나 MCS의 As(III) 산화효과는 Mn의 코팅량과 일정한 비례관계를 나타내지 않았으며 Mn(II)의 주입조건이 0.4 ~ 1.6 Mn(II) mol/kg sand에서는 As(III) 산화율은 유사하게 나타났다. 따라서 최대 산화효과를 얻을 수 있는 Mn의 최적 코팅량이 존재함을 알 수 있었다. 본 연구에서 수행한 제조조



Dosage ratio of Mn(II) and sand (mol Mn / kg sand)

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



Dosage ratio of Mn(II) and sand (mol Mn/kg sand)

Fig. 6. Oxidation removal of As(III) by MCS prepared at different dosage ratio of Mn(II) and sand (mol Mn/kg sand) (pH=4.5, MCS = 0.5 g, As(III) = 10 ppm, ionic strength = 0.01 M NaNO₃).

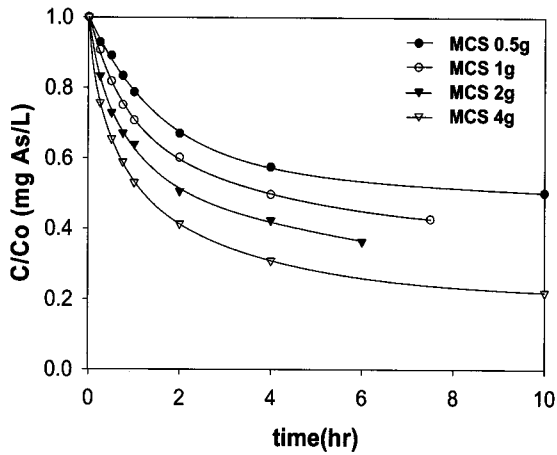


Fig. 7. Oxidation kinetics of As(III) by MCS for different dosage of MCS (pH = 4.5, As(III) = 10 ppm, ionic strength = 0.01 M NaNO₃).

건 범위에서는 담체인 모래에 코팅된 Mn의 단위중량당 As(III)의 제거효율을 비교한 결과 0.1 Mn(II) mol/kg sand 주입조건이 가장 바람직한 조건인 것으로 나타났다.

3.4. MCS 주입량에 따른 As(III) 산화실험

최적 제조조건 (코팅온도 150°C, 코팅시간 1 hr, Mn 주입농도 0.1 mol/kg sand)에서 제조한 MCS에 의한 As(III)의 산화반응 특성을 회분식 반응조건에서 조사한 결과 Fig. 7과 같이 나타났다. 초기 pH 4.5에서 10 mg/L As(III) 오염수 45 mL를 대상으로 MCS를 각각 0.5, 1.0, 2.0, 4.0 g 주입하고 시간에 따른 As(III)의 농도변화를 측정하였을 때, 전체적으로 MCS 주입량 증가에 따라 반응속도가 증가함을 알 수 있으며 대부분의 As(III) 산화반응은 모든 조건에서 약 10시간 이내에 이루어지는 것으로 나타났다.

Eary 및 Schramke(1990)는 용존산소에 의해서 As(III)가 산화되는데 필요한 반감기($t_{1/2}$)는 1년 정도가 된다고 발표하였다.¹⁴⁾ 따라서 MCS에 의한 빠른 As(III) 산화는 MCS 표면에 코팅된 MnO₂의 촉매작용 혹은 직접적인 반응에 의한 것으로 여겨진다.

3.5. pH에 따른 As(III) 산화실험

초기 반응 pH 조건에 따른 MCS의 As(III) 산화속도 변화를 알아보기 위하여 반응 pH를 3.0, 3.5, 4.5, 6.5, 8.5, 10.5 각각 조절한 상태에서 회분식 산화반응을 진행한 결과 Fig. 8과 같이 나타났다. MCS의 As(III) 산화속도는 pH가 낮을수록 빠르게 진행되었지만 pH 6.5 이상에서는 As(III) 산화속도가 크게 차이를 보이지 않았다. 전체적으로 MCS의 산화반응은 산성조건에서 더 효과적으로 진행되는 것을 알 수 있었다. 산화반응 전후의 용액의 pH의 변화는 크게 나타나지 않았다.

Oscarson(1981) 등은 α-MnO₂, β-MnO₂ 및 δ-MnO₂의 세 가지 형태의 MnO₂가 용액 중의 As(III)를 산화 및 흡착에 의해 효율적으로 제거시키며 pH 7 조건에서 As(III) 제거속도는 1차 반응속도를 따른다고 보고하였다.¹⁵⁾

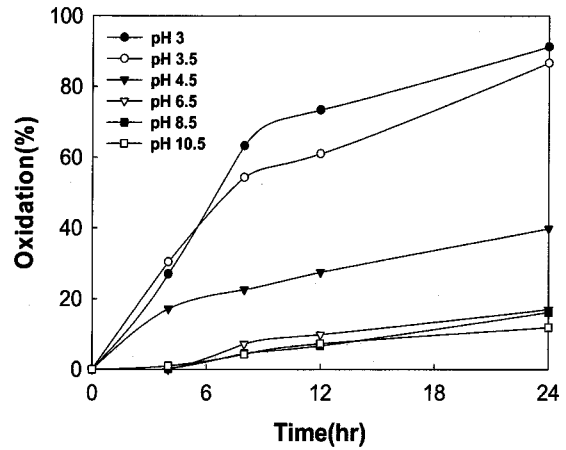
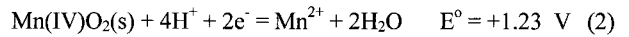
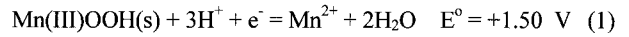


Fig. 8. Effect of initial pH on the oxidation kinetics of As(III) by MCS (As(III)=10 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃).

Mn(III)/Mn²⁺ 및 Mn(IV)/Mn²⁺의 산화환원전위 값은 각각 +1.50 및 +1.23 V이며 As(III)/As(V)의 산화환원전위 값은 +1.18V로 알려져 있다. 따라서 열역학적으로도 As(III)는 Mn(III) 및 Mn(IV)에 의한 산화가 가능함을 알 수 있었다.



3.6. pH에 따른 Mn(II) 용출실험

MCS에 코팅된 Mn의 안정성을 조사하기 위해 pH를 2, 3, 4.5, 7로 각각 조절한 상태에서 회분식 반응을 통해 용출량을 조사한 결과 Fig. 9에서와 같이 모든 pH 조건에서 초기 시간대에 Mn이 빠르게 용출됨을 알 수 있었다. 또한 pH가 감소할수록 전체적으로 용출속도가 증가하며 특히 낮은 pH 조건에서는 24시간까지도 안정적이지 않음을 알 수 있었다.

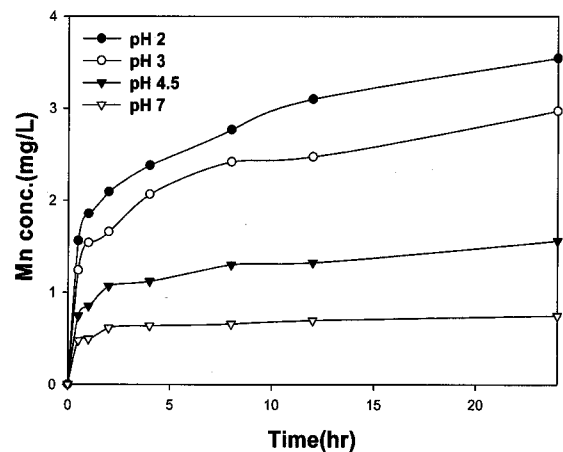


Fig. 9. Mn concentration of MCSs as a function of pH (As(III)=10 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃).

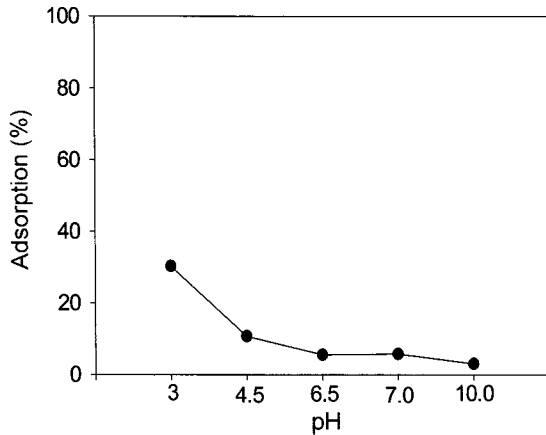


Fig. 10. Adsorption of 4 ppm As(V) onto 0.5 g MCS (ionic strength = 0.01 M NaNO₃).

그러나 pH 4.5 이상에서는 완전한 용출속도를 보여주었으며 특히 2시간 이후에는 용출량의 증가가 거의 일정한 안정한 상태에 도달하였다. 이러한 회분식 실험결과를 토대로 할 때 망간의 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 이하를 만족하는 pH가 4.5 이상에서 MCS를 사용하여야 함을 알 수 있었지만 MCS를 As(III)로 오염된 현장 오염수 처리용 여과재질로 활용하기 위해서는 다양한 환경조건에서 연속식 실험방법에 의한 망간의 용출특성을 규명하는 후속연구가 필요함을 알 수 있었다.

3.7. pH에 따른 MCS에 대한 As흡착

주문진사를 사용하여 이차 코팅 온도 150°C에서 1시간 동안 제조한 MCS를 대상으로 As(V)의 흡착경향을 조사한 결과, Fig. 10에 나타난 바와 같이 pH가 낮을수록 흡착분율이 증가하였으며 pH 3에서 약 30%의 흡착효율을 나타내었다. 이러한 MCS에 대한 As(V)의 흡착경향은 pH 4에서 10범위에서 As(V)가 주로 H₂AsO₄⁻와 HAsO₄²⁻와 같은 음이온 형태로 존재하는 종분화특성 차이에 의하여 나타난 흡착경향으로 여겨진다.¹⁶⁾

4. 결론

제조 조건별 얻어진 MCS의 코팅효과와 MCS에 의한 As(III)의 산화에 미치는 영향에 대한 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 이차코팅 온도를 높일수록 망간 코팅량은 증가되었지만 MCS의 As(III)에 대한 산화특성은 오히려 낮은 이차코팅 온도에서 효율적으로 나타나서 코팅온도와 관련된 에너지 투입비용과 반응특성을 고려하였을 때 150°C에서 1시간 동안 코팅시키는 것이 최적 제조조건인 것으로 알 수 있었다.

2) 모래에 코팅된 Mn의 단위중량당 As(III)의 제거효율을 비교한 결과 0.1 Mn(II) mol/kg sand 주입조건이 가장 바람직한 조건인 것으로 나타났다.

3) MCS에 코팅된 Mn의 안정성을 pH 변화에 따라서 조사한 결과, pH가 증가할수록 전체적으로 망간의 용출속도가 둔화되었으며 특히 pH 4.5 이상의 조건에서는 용출시간 2시간 이후부터 용출이 안정화됨을 알 수 있었다. 망간의 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 이하를 만족하는 pH 4.5 이상에서 MCS를 사용하여야 함을 알 수 있었다.

4) 최적 조건에서 제조한 MCS의 반응특성을 As(III)를 대상으로 회분식 실험을 통하여 알아 본 결과, MCS의 As(III) 산화효율은 MCS의 농도가 증가하고 용액의 pH가 감소할수록 증가하였다.

사 사

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

참고문헌

- Nikolaidis, N. P., Lackovic, J., and Dobbs, G., "Arsenic Remediation Technology-AsRT," (Available at <http://www.eng2.uconn.edu/nikos/asrtbrochure.html>)
- Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R., and Wanty, R. B., "Arsenic in ground water of the United States : Occurrence and geochemistry," *Ground Water*, **38**(4), 589 ~ 604(2000).
- 이지민, 전효택, "동일광산의 자연수 및 하상 퇴적물내 비소의 화학종에 따른 거동 특성," 환경지질연구정보센터(2004).
- 전효택, 임혜숙, "송천 Au-Ag-Mo 광산 주변지역의 비소 및 중금속 원소들의 환경오염 특성," 환경지질연구정보센터(2003).
- 김명진, 안규홍, 정예진, "토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형," 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
- Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and W. H. Patrick, Jr, "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414 ~ 1419(1991).
- Viraraghavan, T., Subramanian, K. S., and Aruldoss, J. A., "Arsenic in drinking water - problems and solutions," *Water Sci. Technol.*, **40**(2), 69~76(1999).
- Ghosh, M. M. and Yuan, J. R., "Adsorption of arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides," *Environmental progress*, **6**(3), 150 ~ 157(1987).
- Faust, S. D., Winka, A. J., and Belton, T., "Assessment of chemical and biological significant of arsenical species in the Maurice River drainage basin (N.J) Part I : Distribution in water and river and lake sediments," *J. Environ. Sci. Health*, **A22**, 203 ~ 237(1987).
- Nishimura, T. and Umetsu, Y., "Oxidative precipitation

- of arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone," *Hydrometallurgy*, **62**, 83~92 (2001).
11. Christophe Tournassat, Laurent Charlet, Dirk Bosbach, Alain Manceau, "Arsenic(III) oxidation by birnesite and precipitation of manganese(II) arsenate," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 493~500(2002).
 12. Frank, P. and Clifford, D., "Arsenic(III) oxidation and removal from drinking water," *US-EPA*, **600/S2-86/O21**, Washington, D. C.(1986).
 13. Yang, J. K., Chang, Y. Y., Kim, K. S., Jung, J. H., and Park, J. K., "Simultaneous Treatment of both As(III) and As(V) with Iron-Coated Sand(ICS) and Manganese-Coated Sand(MCS)," Presented in EGU General Assembly 2005, Vienna, Austria, April(2005).
 14. Eary, L. E. and Schramke, L. A., "Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen, in Chemical Modeling of Aqueous Systems," *II, D.C. Melchior and R. L. Bassett, eds., ACS Symp. Ser.*, **416**, 379~396(1990).
 15. Oscarson, D. W., Huang, P. M., and Liaw, W. K., "Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments," *clays clay Miner*, **29**, 219~225(1981).