

철 및 망간코팅사 충전비를 달리한 여과시스템에서 3가 비소 제거의 최적 조건

장윤영 · 김광섭 · 송기훈 · 양재규[†]

광운대학교 환경공학과

(2006년 10월 12일 접수, 2006년 11월 23일 채택)

Optimal Conditions for As(III) Removal by Filtration System Packed with Different Ratio of Iron-Coated Sand and Manganese-Coated Sand

Yoon-Young Chang · Kwang-Seob Kim · Ki-Hoon Song · Jae-Kyu Yang[†]

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT : Removal efficiency of As(III) through oxidation and adsorption in column reactors was investigated at different ratios of manganese-coated sand(MCS) and iron-coated sand(ICS) : MCS-alone, ICS-alone and both of ICS and MCS. The breakthrough of arsenic immediately occurred from a column reactor with MCS-alone. However, most of the arsenic present in the effluent was identified as As(V) due to the oxidation of As(III) by MCS. While five-times delayed breakthrough of arsenic was observed from a column reactor with ICS-alone. At a complete breakthrough of arsenic, the removed As(III) was 36.1 mg with 1 kg ICS. To find an optimum ratio of ICS and MCS in the column packed with both ICS and MCS, the removal efficiency of As(III) was investigated at three different ratios of ICS/MCS with a fixed amount of ICS. The breakthrough time of arsenic was quite similar in the different ratios ICS/MCS. However, much slower breakthrough of arsenic was observed as the ratio of ICS/MCS decreased. As the ratio of ICS/MCS decreased, the concentration of As(III) in the effluent decreased and then showed below 50 ppb at an equal amount of ICS and MCS, suggesting more efficient oxidation of As(III) by greater amount of MCS. When a complete breakthrough of arsenic occurred, the removed total arsenic with an equal amount of ICS and MCS was 68.5 mg with 1 kg of filter material.

Key Words : As, Oxidation, Adsorption, Filtration, Iron-Coated Sand, Manganese-Coated Sand

요약 : 본 연구에서는 독성 3가 비소의 효율적인 처리를 위한 여과시스템 구성조건을 찾기 위해 모래표면에 산화망간이 코팅된 MCS(Manganese-coated sand)와 산화철이 코팅된 ICS(Iron-coated sand)를 여과재질로 사용하여 MCS 단층, ICS 단층, 그리고 ICS와 MCS의 충전비를 달리한 여러 칼럼반응기내에서의 비소 산화 및 흡착실험을 실시하였다. MCS 만을 사용한 경우 다른 반응기에서 보다 빨리 비소의 파파가 시작되었지만 유출수내의 비소는 대부분 As(V)로서 MCS가 3가 비소를 효과적으로 산화시킴을 알 수 있었다. 반면 ICS 만을 사용한 경우 3가 비소의 산화는 확인되지 않았지만 총 비소의 파파시간은 MCS 만을 사용한 것보다 5배 이상 지연되어 나타났다. 완전파파가 이루어졌을 때 1 kg의 ICS에 의해 제거된 3가 비소는 36.1 mg이었다. MCS와 ICS를 병합 사용한 칼럼반응기의 최적 구성조건 도출을 위해 ICS의 충전량은 고정시키고 세가지 다른 ICS/MCS 비 조건에서 칼럼실험을 실시하였다. ICS/MCS 충전비의 변화에도 불구하고 비소의 파파시간은 비슷하였지만 ICS/MCS 충전비가 감소할수록 비소 파파곡선이 상대적으로 완만하게 나타났다. 그리고 ICS/MCS 충전비가 감소할수록 유출수내의 3가 비소농도는 점차 낮아졌으며 ICS와 MCS를 동일량 충전시킨 칼럼의 유출수내 3가 비소 농도는 모든 반응시간대에서 50 ppb 이하로 존재하였다. 이것은 3가 비소 산화효율은 MCS 충전량과 관계가 있음을 제시하는 것이다. 동일량의 ICS와 MCS를 충전시킨 칼럼반응기에 의한 비소제거량을 여과재질의 단위 kg당으로 환산하면 68.5 mg에 해당하였다.

주제어 : 비소, 산화, 흡착, 여과, 철코팅모래, 망간코팅모래

1. 서론

현재 휴·폐광산의 아무런 조치 없이 적재시켜놓은 폐석 및 광미사 등에는 다량의 중금속(As, Cu, Zn, Cd, Hg, Pb, Cr) 등이 함유되어 있다. 다양한 중금속들을 함유한 광물질들이 강우와 공기의 산화작용에 의해 폐석과 광미사로부터 용출

되어 토양 및 지하수오염을 유발시키고 있다.^{1~3)} 경북 울진의 금장광산 등을 비롯한 많은 국내 휴·폐광산에서 광미나 폐석 등을 적절한 처리과정 없이 방치함으로 자연에 노출된 광석들이 산성비로 인해 비소가 용출되어 토양오염 우려 기준을 초과하여 주변의 토양, 하천수, 지하수, 농경지를 오염시키는 상황이어서 이에 대한 처리에 사회적인 관심이 증가하고 있다.^{2,3)}

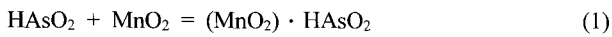
비소는 자연상태에서 여러 산화상태(+5, +3, 0, -3)를 나타내며 주변의 자연조건에 따라 그 산화상태가 변한다.⁴⁾ As(V)는 As(III)에 비해 토양 및 수계내의 금속(수)산화물과 같은

[†] Corresponding author
E-mail: jkyang@kw.ac.kr
Tel: 02-940-5769

Fax: 02-917-5769

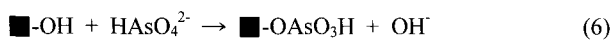
반응매질과의 반응성이 크기 때문에 As(III) 보다 이동성이 떨어지며 독성면에서도 As(III) 보다 60배 정도 적은 것으로 알려져 있다. 따라서 토양 및 수계 내에 맹독성을 띄며 상대적으로 이동성이 큰 3가 비소가 존재할 경우에는 이를 처리하기 위해 As(III)를 As(V)로 산화시키는 전처리와 산화된 As(V)를 흡착시키는 후처리가 동시에 적용되어야 한다. As(III)를 As(V)로 산화시킬 수 있는 산화물질로는 유리염소(free chlorine), 차염소산염(hypochlorite), 과망간산염(permanganate), 과산화수소(hydrogen peroxide), 오존(ozone) 등이 있다.

Mn(III/IV) 산화물은 3가 비소를 산화시키는 광물로서 알려져 있는데 MnO₂에 의한 As(III)의 산화반응 메카니즘은 다음과 같이 진행된다고 알려져 있다.⁵⁾

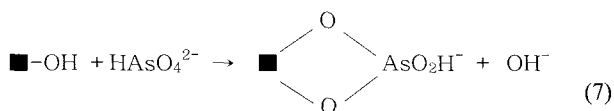


As(III)의 산화기작 개시는 반응식 (1)과 같이 As(III)가 MnO₂ 표면에 흡착이 일어난 이후에 3가 비소로부터 산화망간으로의 전자전이가 발생하게 되고 이로서 As(V) 및 환원된 망간종인 Mn²⁺가 생성되는 것으로 알려져 있다. 철(수)산화물을 비롯한 여러 금속(수)산화물에 의한 As(V)의 흡착 메카니즘에 관한 연구는 분광학적인 방법을 이용하여 많이 진행되어 오고 있는데 현재 가장 잘 알려진 As(V) 흡착 메카니즘은 반응식 (6)-(8)과 같다.^{6,7)}

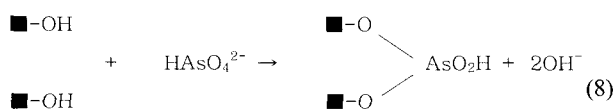
<monodentate complex formation>



<bidentate mononuclear complex formation>



<bidentate binuclear complex formation>



철산화물 표면에 대한 As(V)의 흡착은 주로 흡착제 표면의 OH₂ 혹은 OH와의 리간드 교환반응에 의해 일어난다.

본 연구에서는 3가 비소에 대한 산화력이 뛰어난 산화망간을 모래표면에 코팅한 Manganese-coated sand(MCS)와 As(V)에 대한 흡착력이 좋은 산화철을 모래표면에 코팅한 Iron-coated sand(ICS)를 여과매질로 사용하여 MCS 단층, ICS 단층, 그리고 ICS의 충전량은 고정시킨 상태에서 ICS/MCS 충전비를 달리한 여러 칼럼시스템을 이용하여 As(III) 함유 인공오염수에 대한 산화 및 흡착실험을 실시하여 칼럼반응기의 최적구성 조건을 선정하도록 하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 모래는 국내 대표적인 표준사인 주문진 여과사로서 철 및 망간코팅용 지지체로 사용하였다. 일정한 입경범위의 모래를 사용하기 위하여 표준 입도분리체를 사용하여 0.5~1.0 mm 범위의 모래를 분류하여 실험에 사용하였다. 모래표면의 불순물을 제거하기 위해 0.1 N HCl 용액으로 모래를 1차 세척한 후 사용하였다.

기존 연구에서와 같이⁸⁾ 철코팅 모래를 제조하기 위해 철염으로는 FeCl₃를 사용하였으며 철 용액 및 모래가 함유된 슬러리의 pH를 NaOH 용액을 사용하여 9.5~11.5 사이로 조정시키고, 주문진사와 코팅용액의 비를 1.2 kg/L로 조절하여 진공회전 증발기 내에 주입한 후, 회전속도를 30 rpm으로 조절하면서 코팅용액과 모래가 균일하게 교반되면서 코팅용액중의 수분이 증발과 동시에 반응기 내에서 생성되는 산화철 물질이 모래 표면에 코팅되는 반응을 진행시켰다. 약 30~40분 정도 가열 후, 대부분의 수분은 증발하고 반응기 내부에 1단계 모래표면의 산화철 코팅이 이루어지면 회전속도를 약간 감소시켜 약 15~20 rpm 조건에서 다시 1시간 정도 가열시키면서 모래표면에 코팅된 산화철의 안정화를 기하였다. 망간코팅 모래를 제조하기 위해 기존 연구에서와 같이⁹⁾ 망간염으로는 Mn(NO₃)₂·6H₂O(Junsei chemical Co.)를 사용하였으며 망간 용액 및 모래가 함유된 슬러리의 pH를 NaOH 용액을 사용하여 7~8 사이로 조정하고, 주문진사와 코팅용액을 1.2 kg/L로 조절하면서 역시 진공회전 증발기를 사용하여 철코팅 모래 제조에서와 같은 공정으로 제조하였다. 제조한 ICS와 MCS중의 Fe 및 Mn의 함량 측정은 미국 EPA Method 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 전 처리한 후, 얻어진 용액상 시료를 유도분극플라즈마 흡광광도계(ICP-AES)를 사용하여 측정하였다.

3가 비소 처리를 위한 첫 번째 실험은 MCS 단층, ICS 단층 그리고 MCS-ICS의 2단 층에 의한 As(III) 제거성능을 조사하는 것으로서 내경 1.0 cm의 유리 칼럼을 사용하여 MCS 5.0 g, ICS 5.0 g, 그리고 MCS-ICS를 동일한 칼럼에 각각 5 g씩 충전한 세가지 다른 구성의 칼럼시스템을 사용하였다. MCS 5 g을 충전한 칼럼의 pore volume은 1.1 mL, 충전높이는 4.6 cm이었으며, ICS 5 g을 충전한 칼럼의 pore volume과 높이도 MCS 충전 칼럼과 동일하였다. MCS-ICS를 2단 충전한 칼럼의 pore volume은 2.2 mL, 높이는 9.2 cm이었

다. 두 번째 실험은 MCS와 ICS와 최적비율을 조사하기 위한 것으로서 MCS-ICS 2단 칼럼에서 ICS의 충전량은 5 g으로 고정하고 MCS의 양을 3 g, 4 g 및 5 g으로 변화시켰다. 이때 각각의 pore volume은 1.76 mL, 1.98 mL, 2.22 mL이었다. 유입오염수의 As(III) 농도는 1.0 mg/L로 고정하였으며 유입 전에 초기 pH 4.5와 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 일정하게 조절하였다. 오염수의 칼럼 유입은 Acuflow series II HPLC 펌프를 이용하여 유량 0.4 mL/min에서 상향으로 진행시켰다. 칼럼 유출수는 Spectra/Chrom CF-1 Fraction Collector를 사용하여 주기적으로 일정량을 수집하여 pH를 측정하고 여과한 후 여과액 중의 비소를 As(III)와 As(V)로 이온교환수지를 사용하여 종 분리한 후 유도분극플라즈마 흡광도계(ICP-AES, Perkin Elmer co.)를 사용하여 각 성분을 측정하였다. 본 연구에서 채택한 수용액중의 비소 3가와 5가의 분리는 비소 3가(NaAsO₂, Merck Co.)와 비소 5가(Na₂HAsO₄ · 7H₂O 98%+, Sigma-Aldrich Co.) 시약을 사용하여 제조한 표준용액을 이온교환수지(DOWEX 1x8-100(Cl), Sigma-Aldrich Co.)가 채워진 칼럼을 통과시켜 비소의 이온 분리제거 효율을 먼저 확인한 후 반응시료의 분리측정을 수행하였다.

구체적인 비소 3가와 5가의 분리는 Ficklin과 Wilkie이 제시한 방법을 참고하여 수행하였다.^{10,11)} 이온교환수지에 0.1 M NaOH, 증류수, 0.1 M CH₃COOH 그리고 증류수를 차례로 가하여 음이온 치환기를 카르복실기로 치환시킨 후 pH를 3.2~3.5 범위로 조정된 대상 용액을 이온교환수지에 가하여 음이온인 5가 비소는 이온교환수지에 의해 제거시키고 하전을 띄지 않은 3가 비소는 이온교환수지를 통과시켜서 이들을 분리시켰다.

3. 실험결과 및 고찰

입경크기가 0.5~1.0 mm 범위의 주문진 규사를 지지체로 사용하고 실험실 규모의 제조실험에서 얻어진 철 및 망간코팅 모래 최적 제조 조건에서 3가 철 및 4가 망간을 코팅시켰다.⁸⁾ 천연 주문진 규사 중에 존재하는 Fe 함유량은 주문진 규사 kg당 2,500 mg이었으며 코팅반응에 의해 부가된 Fe(III) 함량은 3,000 mg/kg임을 알 수 있었으며, MCS의 Mn 코팅량은 4,000 mg/kg에 해당하였다.

MCS 단층, ICS 단층 그리고 MCS-ICS 2단 층 칼럼반응기를 이용하여 1 ppm의 As(III) 함유 인공오염수를 처리한 결과는 Fig. 1 및 2와 같이 나타났다. MCS 단층만을 사용한 경우 총 비소의 파과는 10 pore volume 부터 빠르게 이루어졌으며 100 pore volume 이후에는 초기 유입농도의 80% 이상이 파과되어서 MCS 만을 사용한 여과시스템으로 3가 비소 오염수를 처리하는 것은 현재의 비소규제치(50 ppb)를 고려할 때에는 여과수명 측면에서는 효과적이지 못함을 알 수 있었다. 하지만 바람직한 현상으로는 Fig. 2에 나타난 바와 같이 유출수 내의 비소는 초기 반응시간대인 100 pore volume 이내에서는 거의 모두 5가 비소로 관측되었으며 이

후 700 pore volume에 이를 때까지 MCS가 As(III)를 효과적으로 산화시키는 산화제로서의 기능을 잘 발휘함을 알 수 있었다. 이러한 실험결과는 MCS의 주 기능이 3가 비소에 대한 산화제로서 역할을 하는 것으로서 반응식 (9)와 같은 반응에 의해 3가 비소가 5가 비소로 산화되는 것을 제시하는 것이다.



모래에 코팅된 산화망간의 형태는 제조시의 반응조건에 따라서 α -MnO₂, β -MnO₂ 및 δ -MnO₂의 세 가지 다른 MnO₂와 MnOOH 등과 같은 다른 광물학적 양상을 가질 수 있지만, Oscarson 등¹²⁾은 α -MnO₂, β -MnO₂ 및 δ -MnO₂의 세 가지 형태의 MnO₂ 모두 용액 중의 As(III)를 산화 및 흡착에 의해 효율적으로 제거시킨다고 보고하였다. 그리고 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 열역학적으로도 As(III)는 Mn(III) 및 Mn(IV)에 의해 산화가 가능한 것으로 알려져 있다.

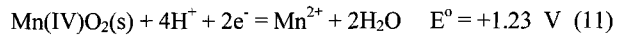
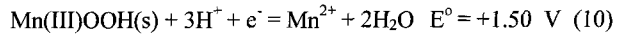


Table 1에 나타난 것처럼 비소의 완전파과가 나타날 때까지 제거되는 총비소의 양은 MCS 1 kg당 19.40 mg에 해당하였다. 이러한 결과는 MCS가 As(III) 산화제로서 기능뿐 아니라 산화 후 생성되는 As(V)를 흡착하는 흡착제로서의 기능도 일부 가지는 것을 제시하는 것이다.

ICS 단층만을 사용한 시스템의 경우 총 비소의 파과는 50 pore volume부터 시작되었으며 250 pore volume 이후에는 초기 유입농도의 80% 이상이 파과되는 현상을 보여 MCS에 비해 ICS가 보다 효과적으로 비소의 이동성을 제어함을 알 수 있었다. Fig. 2에 나타난 것처럼, 유출수내의 As(III) 분율은 모두 1.0 근처로서 ICS는 3가 비소의 산화상태를 조절하지는 못하지만 흡착제로서의 기능성을 주로 가짐을 알 수 있었다. Gupta 등은 회분식 및 칼럼반응기를 이용한 As(III) 흡착 실험에서 ICS가 흡착기작을 통해 충분히 용존 As(III)를 50 ppb 이하로 제거할 수 있음을 보고하였다.¹³⁾ Table 1에 나타난 것처럼, 비소의 완전파과가 나타날 때까지 ICS 1 kg에 의해 제거된 총비소의 양은 36.14 mg으로서 MCS에 의한 제거량의 약 2배가 되었다. 장 등⁸⁾은 본 연구에서와 동일한 ICS를 사용하여 pH 4.5에서 실시한 비소의 등온흡착 실험에서 ICS에 대한 As(III) 및 As(V)의 흡착경향은 Langmuir형으로 잘 묘사되며 ICS에 대한 As(III) 및 As(V)의 최대 흡착량은 각각 94 mg/kg 및 165 mg/kg임을 보고하였다. 이것은 ICS가 As(III) 보다 As(V)에 대해 보다 더 큰 흡착능을 갖는다는 것을 제시하는 것이다.

이런 연구결과를 토대로 MCS와 ICS를 각각 5 g 씩 동일량 충전시킨 2단층 칼럼반응기를 이용하여 앞에서와 동일한 조건에서 As(III)에 대한 과과실험을 수행한 결과, 총 비소의 과과는 100 pore volume부터 시작되었으며 400 pore volume 이후에는 초기 유입농도의 80% 이상이 과과되는 현상을 보였다. MCS 단층과 ICS 단층만을 사용한 경우와 비교시 총 비소의 과과는 지연되어 나타났으며 MCS와 ICS 1 kg에 의해 제거되는 총비소의 합량은 68.52 mg으로서 ICS 1 kg에 의해 제거되는 비소의 약 2배가 되었으며 MCS 단층 및 ICS 단층을 사용하여 얻어진 총비소 제거량의 합보다 더 큰 값이다. 이러한 결과는 MCS와 ICS를 2단으로 충전시킴에 따라 MCS에 의해서 산화된 As(V)가 칼럼내에서 머무는 시간이 늘어남에 따른 결과라고 여겨진다. 이러한 실험 결과는 ICS 칼럼내의 As(V) 여과수명은 칼럼내 As(V)의 체류시간과 관계가 있는 기존의 연구결과와 유사하였다.¹⁴⁾ 기존 연구에서는 ICS의 충전무게를 달리하면서 초기 pH 4.5에서 1 ppm의 As(V)를 주입시킨 칼럼실험을 통해 50 ppb의 비소가 용출될 때까지의 처리시간을 가지고 최적 처리효율을 조사하였을 때, ICS에 의한 As(V)의 효과적인 흡착반응은 주어진 반응조건에서 ICS의 무게를 일정량까지 증가시켜야만 충분한 체류시간을 확보할 수 있다는 것이었다.

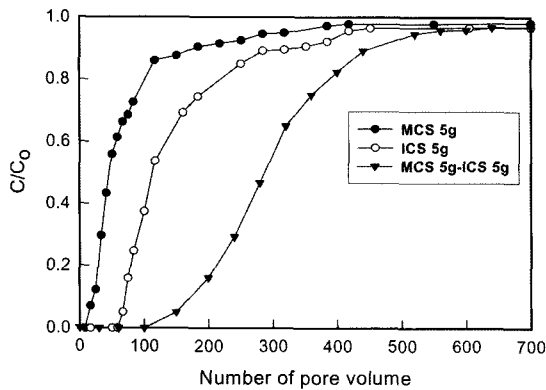


Fig. 1. Total As concentration in the effluent of each column system(initial As = 1.0 mg/L, ionic strength = 0.01 M NaNO₃, initial pH = 4.5).

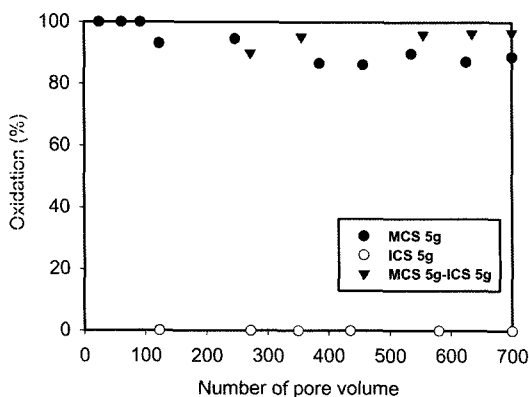


Fig. 2. Percent oxidation of As(III) in the effluent of each column system(initial As = 1.0 mg/L, ionic strength = 0.01 M NaNO₃, initial pH = 4.5).

Table 1. The removed amount of total arsenic by each column system

ID	Packed length(cm)	Pore volume(mL)	Treated water(mL)	As removed (mg/kg)
MCS 5g	4.6	1.1	770	19.40
ICS 5g	4.6	1.1	770	36.14
MCS 5 g-ICS 5 g	9.2	2.2	1,540	68.52

MCS-ICS 2단층 칼럼반응기에 의한 비소제거시의 효율성을 고려한 최적의 충전비를 알아보기 위하여 ICS 충전량을 5.0 g으로 고정하고 MCS의 충전량을 변화시켜서 수행한 실험결과는 Fig. 3 및 4와 같이 나타났다. Fig. 3에서 볼 수 있는 것처럼 MCS 층의 충전량의 변화에도 불구하고 칼럼유출수내의 총 비소 과과농도는 120 pore volume 부근에서 비슷하게 이루어졌지만 ICS에 대한 MCS 충전량의 비가 증가할수록 총 비소 과과곡선이 상대적으로 완만하게 이루어졌다. Table 2에 나타난 것처럼 비소의 완전과과시 까지 각 칼럼반응기에 의한 비소 제거량을 MCS : ICS 충전비 3 : 5, 4 : 5, 그리고 5 : 5 칼럼에 충전된 여과재질의 단위 kg당으로 환산하면 각각 54.89 mg, 60.22 mg 그리고 68.52 mg으로 나타

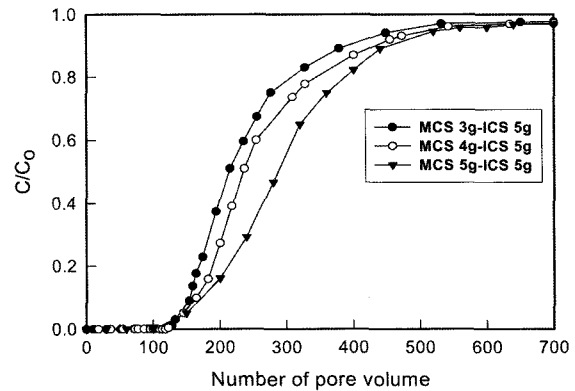


Fig. 3. Total As concentration in the effluent of in the effluent of each column system(initial As = 1.0 mg/L, ionic strength = 0.01 M NaNO₃, initial pH = 4.5).

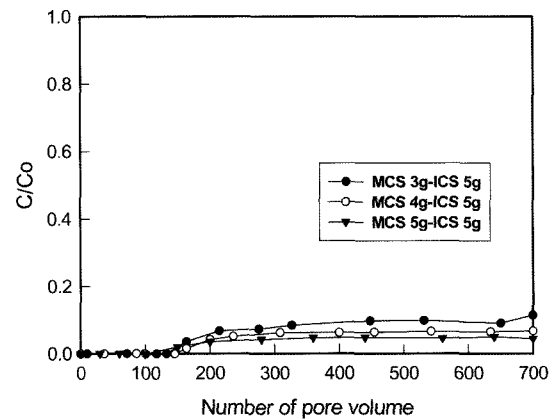


Fig. 4. Concentration of As(III) in the effluent of each column system(initial As = 1.0 mg/L, ionic strength = 0.01 M NaNO₃, initial pH = 4.5).

Table 2. The removed amount of total arsenic by each column system

Ratio (ICS/MCS)	Packed length(cm)	Pore volume(mL)	Treated water(mL)	As removed (mg/kg)
0.6	7.4	1.8	1,232	54.89
0.8	8.3	2.0	1,386	60.22
1.0	9.2	2.2	1,540	68.52

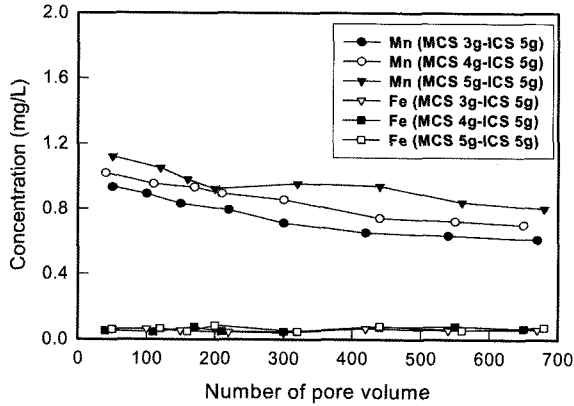


Fig. 5. Dissolved concentration of Fe and Mn in the effluent at three different ratios of ICS and MCS.(initial As(III)=1.0 mg/L, ionic strength=0.01 M NaNO₃, initial pH=4.5).

났다. 비소의 파과는 세 조건 모두 비슷하게 이루어지지만 비소제거량은 5:5 칼럼에서 가장 크게 얻어졌다. 이러한 현상은 MCS 충전량이 늘어남에 따른 As(V)를 제거할 수 있는 흡착점의 증가와 비소용액의 칼럼내 체류시간이 증가함에 따른 현상으로 여겨진다. Fig. 4에 나타난 것처럼 120 pore volume 때까지 유출수내의 3가 비소는 모든 ICS 및 MCS 충전비에 관계없이 거의 완전한 산화로 인해 검출되지 않았다. 하지만 120 pore volume 이상에서는 ICS에 대한 MCS 충전량의 비가 증가할수록 보다 효과적인 3가 비소의 산화가 이루어져서 유출수내의 As(III) 분율이 모든 반응시간동안 상대적으로 낮게 나타남을 알 수 있었다. 모든 충전비에서 유출수내의 3가 비소농도는 100 ppb 이하였으며 특히 충전비 5:5에서는 유출수내 As(III) 농도는 모든 반응시간대에서 50 ppb 이하였다.

MCS에 코팅된 망간 및 ICS에 코팅된 철의 안정성을 조사하기 위해 MCS와 ICS의 충전비를 달리한 각 칼럼 유출수내의 용존 철 및 망간의 용출량을 측정된 결과, Fig. 5에서와 같이 철의 용출은 충전비에 관계없이 모든 반응시간대에서 0.1 ppm 이하로서 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 이하를 충분히 만족시키는 것으로 나타났다. 망간의 경우에는 MCS와 ICS의 충전비를 달리함에도 유출수내의 용존 망간농도 역시 모든 반응시간동안 2 ppm 이하를 만족시켰지만 MCS 충전량이 증가할수록 칼럼유출수내의 Mn 농도가 증가함을 알 수 있었다.

이런 실험 결과를 토대로 할 때, 용존 3가 비소를 처리하기 위해서는 MCS 단층 및 ICS 단층만을 이용한 여과시스

템의 경우는 각각 비소처리를 위한 여과수명이 짧은 것과 3가 비소 산화처리 효율의 어려움 때문에 MCS와 ICS를 함께 사용하는 2단층 시스템이 반드시 필요함을 알 수 있었다. 현재의 비소 수질오염 규제치인 50 ppb에 도달할 때 까지 반응기를 운전하는 경우 유출수내 총 비소 및 3가 비소 농도는 MCS와 ICS의 비에 크게 영향을 받지 않는 점과, MCS 충전량이 증가할수록 칼럼유출수내의 망간 농도가 증가하는 것으로서 3가 비소 처리를 위한 최적 조건은 MCS와 ICS의 충전비를 가장 최소화한 3:5임을 제시 할 수 있었다.

4. 결론

철 및 망간 코팅사의 충전비를 달리한 여과시스템에 의한 As(III) 함유 인공오염수 처리 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) ICS 만을 사용한 여과시스템의 유출수내 비소는 모두 3가 비소로 나타났다. 이러한 것은 3가 비소의 거동에 대한 ICS의 역할은 비소의 산화상태를 변화시키지 않고 오로지 흡착반응에 의해서 억제시키는 것임을 나타내는 것이다.
- 2) MCS 만을 사용한 여과시스템은 ICS 만을 사용한 경우와 비교시 매우 짧은 시간에 총비소의 유출이 이루어져서 ICS가 보다 효과적으로 3가 비소의 이동성을 제어함을 알 수 있었다. 그렇지만 MCS는 3가 비소를 5가 비소로 산화시키는 산화제로서의 기능을 효과적으로 발휘하여 모든 반응시간대에서 유출수내 비소의 90% 이상이 5가 비소로 나타났다.
- 3) ICS의 충전량을 고정시키고 ICS/MCS의 충전비를 변화시켰을 때 총 비소 파과농도는 비슷하게 시작되었지만 ICS/MCS 비가 감소할수록 총 비소 파과곡선이 상대적으로 완만하게 이루어지며 완전 파과시 까지 제거된 비소제거량도 증가하였다. 이러한 현상은 MCS 충전량이 늘어남에 따른 As(V)를 제거할 수 있는 흡착점의 증가와 비소 용액의 칼럼내 체류시간이 증가함에 따른 현상으로 여겨진다.
- 4) 모든 충전비 조건에서 실시한 여과실험에서 최종유출수내에 용해성 철의 농도는 모든 반응시간대에서 0.1 mg/L 이하로서 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 보다 훨씬 적게 나타났다. 따라서 ICS는 수처리용 여과재질로서 활용하는데 충분한 안정성을 갖고 있는 것으로 나타났다. 반면 용존 망간농도도 반응시간동안 2 ppm 이하를 만족시켰지만 MCS 충전량에 비례하여 증가하였다.
- 5) 여과시스템에 의해 파과되는 총 비소의 농도가 50 ppb가 되기 전에 여과재질의 교체가 필요한 경우에는 MCS:ICS의 비가 3:5인 경우가 3가 비소에 대한 산화력이 유지되면서 MCS 투입량이 적고 또한 유출수내 용존 망간의 오염이 최소화되는 조건으로 여겨진다.

사 사

이 논문은 2006년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원사업

과 중소기업청 유니비즈 사업에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. 이지민, 전효택, “동일광산의 자연수 및 하상 퇴적물내 비소의 화학종에 따른 거동 특성,” 환경지질연구정보센터(2004).
2. 임희숙, 전효택, “송천 Au-Ag-Mo 광산 주변지역의 비소 및 중금속 원소들의 환경오염 특성,” 환경지질연구정보센터(2003).
3. 김명진, 안규홍, 정예진, “토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형,” 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
4. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and Patrick, Jr, W. H., “Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil,” *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414~1419(1991).
5. Manning, B. A., Fendorf, S. E., Bostick, B., and Suarez, D. L., “Arsenic(III) Oxidation and Arsenic(V) Adsorption and Reaction on Synthetic Birnessite,” *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 976~981(2002).
6. Ghosh, M. M. and Yuan, J. R., “Adsorption of arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides,” *Environmental Progress*, **6**(3), 150~157(1987).
7. McBride, M. B., “Environmental Chemistry of Soils,” Oxford University Press, New York, 121~168(1994).
8. 장윤영, 김광섭, 정재현, 이승목, 양재규, 박준규, “철코팅 모래흡착제 제조 및 비소흡착,” 대한환경공학회지, **27**(7), 697~703(2005).
9. 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, “MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용,” 대한환경공학회지, **28**(1), 54~60(2006).
10. Ficklin, W. H., “Separation of Arsenic(III) and Arsenic(V) in ground waters by Ion-exchange,” *Talanta*, **30**, 371~373(1983).
11. Wilkie, J. A. and Hering, J. G., “Rapid Oxidation of geothermal Arsenic(III) in streamwaters of the Eastern Sierra Nevada,” *Environ. Sci. Technol.*, **32**, 657~662 (1998).
12. Oscarson, D. W., Huang, P. M., and Liaw, W. K., “Adsorption of As(III) from aqueous solutions by iron oxide-coated sand,” *Clays Clay Miner.*, **29**, 219~225 (1981).
13. Gupta, V. K., Saini, V. K., Jain, Neeraj, “Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments,” *J Colloid Interface Sci.*, **288**, 55~60 (2005).
14. Yang, J. K., Chang, Y. Y., Lee, S. I., Choi, H. J., and Lee, S. M., “Application of iron-coated sand on the treatment of toxic heavy metals,” *Water Science and Technology: Water Supply*, **4**, 335~341(2005).