

영가철(Zerovalent Iron)을 이용한 수용액 중 비소(V)의 불용화

유경열 · 옥용식¹⁾ · 양재의^{1)*}

대구지방식품의약품안전청 시험분석팀, ¹⁾강원대학교 자원생물환경학과
(2007년 7월 4일 접수, 2007년 8월 30일 수리)

As (v) immobilization in an aqueous solution by zerovalent iron under various environmental conditions

Kyung-Yoal Yoo, Yong Sik Ok¹⁾, and Jae E. Yang^{1)*} (Testing and Analysis Team, Daegu Regional Korea Food & Drug Administration, Daegu 704-928, Korea, ¹⁾Department of Biological Environment, Kangwon National University, Chuncheon 200-701, Korea)

ABSTRACT: Zerovalent iron (ZVI) has been widely used in the removal of environmental contaminants from water. The objective of this research was to assess the efficiency of ZVI for immobilization of As (V) in the contaminated water under various chemical conditions. Batch-type experiments showed that the immobilization process followed a first-order kinetic model. Rate constants (k) of the reaction increased consistently and proportionally as increasing ZVI concentrations from 1% (0.158 hr⁻¹) to 3% (0.342 hr⁻¹), and temperatures from 15°C (0.117 hr⁻¹) to 35°C (0.246 hr⁻¹), respectively. Whereas the rate constants decreased as increasing As (V) concentrations from 1 mg l⁻¹ (0.284 hr⁻¹) to 3 mg l⁻¹ (0.153 hr⁻¹), and the initial pH from 3 (0.393 hr⁻¹) to 9 (0.067 hr⁻¹), respectively. Results demonstrated that As (V) in an aqueous solution was rapidly immobilized by ZVI treatments. Zerovalent iron was fast method for remediation of As (V) contaminated water.

Key Words: As (V), zerovalent iron, Eh, first-order kinetic model, immobilization, pH

서 론

비소는 자연환경 중 pH와 산화환원 전위에 따라 다양한 존재형태를 나타내는데 이 중 arsenate(AsO₄³⁻)의 경우 낮은 농도에서도 미생물과 식물에 독성을 나타내어 토양에 유입되는 경우 농작물에 전이될 수 있으며, H₂AsO₄와 HAsO₄²⁻의 형태로 자연수내에 존재한다. 비소의 독성은 일반적으로 환원 또는 무기형태가 산화 또는 유기 형태보다 높다. 비소는 환원상태인 지하수에서는 As(III), 지표수에서는 As(V)의 형태로 주로 존재하며, 다른 금속이온들과 달리 산화 및 환원상태에서도 이온형태를 유지하여 인간과 가축에 독성을 보인다¹⁾. 현재 미국과 방글라데시를 포함한 국가에서 자연발생에 의한 지하수의 비소오염은 전 세계적으로 1억 명 이상의 음용수에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다²⁾. 최근 들어 국내에서도 대구, 울산 등 공단주변 지역에서 산업폐기물에 의한 비소오

염이 보고되고 있어 비소로 오염된 지역에 대한 적절한 복원 대책의 마련이 시급한 실정이다³⁾.

비소의 정화에는 일반적으로 흡착, 이온교환, 침전 등의 기술이 개발·적용되어 왔으며 미국 EPA의 경우 고품폐기물의 비소(V) 처리에 유리화(vitrification) 기술을 도입할 것을 권장한 바 있다^{4,5)}. 특히 선진국에서는 최근 몇 년간 난분해성 오염물질을 적은 비용으로도 효율적으로 처리할 수 있는 방법을 확보하기 위하여 다양한 *in-situ* 복원기법을 시도하였고 이중 영가금속(ZVM: zerovalent metal)을 이용한 화학적 안정화기술은 경제성과 효율성 측면에서 특히 주목을 받고 있어 이에 대한 활발한 연구가 진행되었다⁶⁾.

영가금속을 활용한 복원기술에 사용 가능한 금속류에는 Ni, Zn, Sn, Fe 등이 있으나 이중 비용이 저렴하면서도 독성을 야기하지 않는다는 측면에서 영가철(ZVI: zerovalent iron)을 이용한 방법이 가장 널리 연구되었다⁷⁾. 이 방법은 산업 활동을 통해 발생된 다량의 철 부산물을 원재료로 사용할 수 있는 장점이 있어 부산물의 재활용이라는 측면과 함께 오염부지 내·외에서 모두 처리가 가능한 방법이다. 이외에도 2차 오

*연락처:

Tel: +82-33-250-6446 Fax: +82-33-241-6640
E-mail: yangjay@kangwon.ac.kr

염을 발생할 수 있는 화학물질을 사용하지 않으므로 처리 후 부산물에 의한 2차적인 환경오염 또한 최소화 할 수 있다⁸⁾. 이러한 ZVI를 이용한 비소(V)의 불용화 기술의 적용에 있어 ZVI 자체의 반응성은 복원효율을 결정하는 중요한 인자가 되며 그 반응성은 다양한 환경인자, 예를 들면 pH, 온도 및 ZVI 자체의 물리화학적 특성에 의해 달라질 수 있다.

한편 반응속도 모델은 오염물질이 특정 시간 후에 남아 있는 농도와 일정시간 후 남게 될 농도를 예측할 수 있으며 인간, 동물, 식물체 등으로 이동되기 전 오염된 지역에서의 동태를 추정할 수 있어 오염물질 복원기술의 평가 시 중요한 도구로 활용될 수 있다^{9,10)}. 일반적으로 오염물질의 화학반응속도는 반응에 참여하는 물질의 농도, 온도, 시간 등의 요인에 의해 영향을 받으며 이는 반응기작에 대한 매커니즘을 제공한다. 따라서 ZVI에 의한 비소(V)의 복원기작을 밝히기 위해서는 ZVI와 비소(V)의 동역학적 상호작용을 이해하고 시간에 따른 비소(V)의 농도를 예측할 수 있는 반응속도를 평가해야 할 것이다. 이에 본 연구에서는 수용액 중 비소(V)의 불용화에 미치는 다양한 환경요인 즉, pH, 온도, ZVI의 함량, As(V) 농도 및 시간의 영향을 평가하여 향후 비소로 오염된 수질의 복원을 위한 현장 적용 인자를 도출하기 위하여 수행되었다.

재료 및 방법

공시재료 및 실험방법

As(V)로 오염된 물은 NaAs(V)O₃(Sigma, USA)을 이용하여 조제하였고 ZVI는 PA(Peerless annealed, Peerless Metal Co., Detroit, MI, USA)를 구입하여 사용하였다. ZVI의 물리적 특성 중 particle density의 분석은 이상기체 상태 방정식에 근거하여 미리 구해진 시료용기 내에서 분석가스인 고 순도 헬륨가스를 주입할 때의 부피와 압력변화를 변수로 하여 최종적인 시료의 부피를 측정하여 밀도 값을 산출하는 Gas Pycnometer(Micromeritics Instrument Co.)를 사용하여 측정하였다. Bulk density는 일정한 부피의 core에 ZVI를 일정량 취하여 조사하였다. 공극율(porosity)은 식 (1)에 의해 구하였으며 그 결과는 Table 1과 같다^{1,14)}.

$$\text{Porosity}(\%) = (1 - \text{bulk density}) / \text{particle density} \quad (1)$$

ZVI의 화학성분 분석은 시료 1 g을 밀폐된 용기 내에 취하여 분석 원소별로 HNO₃ 등의 강산으로 분해하고, 분해액을 Whatman No.42 여과지로 여과한 후 유도결합플라즈마를 사용하여 분석하였으며 그 결과는 Table 2와 같다^{1,14)}.

ZVI에 의한 As(V)의 불용화 반응에서 시간의 영향을 평가하기 위하여 비소 2 mg l⁻¹이 처리된 용액에 ZVI를 2%(w/v) 수준으로 처리한 후 25°C, 150 rpm에서 0, 1, 3, 6, 9, 12, 24, 48, 72, 96시간 반응하여 As(V)의 제거량을 측정하였다. 또한 ZVI의 처리농도 및 온도에 따른 불용화 반응 속도를 측정하기 위하여 비소 2 mg l⁻¹이 처리된 용액에 ZVI를 0, 1, 2, 3% 수준으로 각각 처리하여 150 rpm에서 온도를 15, 25, 35°C로 조절하며 As(V)의 제거량을 측정하였다. 초기 As(V)의 농도가 불용화 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여 As(V) 농도를 0, 1, 2, 3 mg l⁻¹로 조절하여 반응을 진행하였고 pH에 의한 변화는 0.001M HCl 및 0.001M NaOH 용액을 이용하여 용액의 pH를 3, 5, 7, 9로 조절하며 반응하였다. 대조구(Control)는 ZVI의 처리량을 제외하고는 모든 조건을 동일하게 처리하였다. 모든 반응용액은 0.45 μm syringe filter로 여과하여 Graphite Furnace Atomizer(GFA-6500, Shimadzu, Kyoto, Japan)를 사용하여 비소의 농도를 측정하였다. As(V)의 불용화 기작은 식 (1), (2)에 제시한 일차반응속도모델(first order kinetic model)을 적용하여 kinetic order, rate constant, rate curve 등을 계산하여 규명하였다^{11,12)}.

$$\frac{d[C]}{dt} = -k[C] \quad (1)$$

$$\frac{\ln [C]_t}{[C]_0} = -kt \quad (2)$$

- [C]₀: Initial As(V) concentration
- [C]_t: Remaining As(V) concentration after time, t
- t : reaction time(hour)
- k : rate constant

Table 1. Physical properties of ZVI

ZVI	Bulk density	Particle density	Porosity	Specific surface area
	----- g cm ⁻³ -----	-----	-- % --	----- m ² g ⁻¹ -----
PA ^{a)}	2.51	8.00	68.6	0.078

^{a)}PA: peerless annealed

Table 2. Chemical properties of ZVI used in the experiment

Al	Ca	Cu	Cd	Co	Fe	K	Li	Mg	Mn	Na	Ni	Pb	S	Sr	Zn
----- % (wt/wt) -----															
0.14	0.05	0.35	0.03	n.d.	96.78	0.03	0.01	0.01	0.56	0.09	0.11	n.d.	0.04	n.d.	0.03

결과 및 고찰

ZVI의 처리량에 따른 As(V)의 불용화

Figure 1은 ZVI 농도 및 시간에 따른 As(V)의 농도변화를 나타낸 것으로 As(V)의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하였다. ZVI의 처리농도가 1%(w/v)일 때 반응 48시간 동안 97%의 As(V)가 불용화 되었다. ZVI의 양이 증가함에 따라 As(V)의 불용화 반응 또한 증가하였으며 3% 처리시 48시간 이내에 100%의 As(V)가 불용화 되었다. As(V)의 불용화는 ZVI 자체의 산화반응이 증가되어 Fe²⁺, Fe³⁺ 등이 다량 발생됨으로서 As(V)의 불용화 반응이 증가한 것으로 판단되었다. ZVI 처리 농도에 따른 As(V)의 불용화 반응은 일차반응속도 모델(first-order kinetic models)을 따르는 것으로 나타났다. 한편 Bae는 ZVI를 이용한 유기화합물의 환원반응에서도 ZVI의 처리량이 증가함에 따라 반응속도가 증가하는 결과를 보여 주었다¹³⁾. 따라서 ZVI의 처리농도에 따른 As(V) 불용화 반응속도 변화를 일차반응속도모델에 적용함으로써 ZVI에 의한 As(V) 불용화 반응을 효율적으로 예측할 수 있을 것이다.

Table 3은 ZVI의 처리량에 따른 As(V)의 불용화 반응속도상수(k)를 나타내며 그 처리량이 1, 2, 3%일 때 k는 0.1172, 0.2022, 0.2457 hr⁻¹로 증가하여 ZVI 처리농도가 증가할수

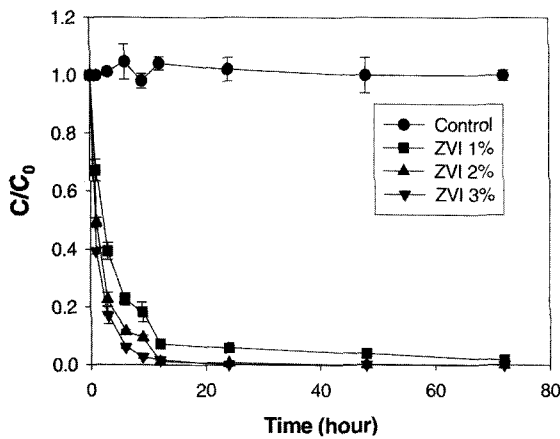


Fig. 1. Effects of ZVI concentration on As (V) immobilization by ZVI with time.

Table 3. Rate curve of the first order kinetics for As (V) immobilization at various concentrations of ZVI

Treatment	Regression equation	r ²
ZVI 1%	Y ^{a)} = -0.1172X ^{b)} - 0.5035	0.8333**
ZVI 2%	Y = -0.2022X - 0.6072	0.9470***
ZVI 3%	Y = -0.2457X - 0.6978	0.9253***

^{a)}Y: ln (C/C₀) where C and C₀ are equilibrium and initial concentration of As (V).

^{b)}X: hour.

**significant at P < 0.05.

***significant at P < 0.01.

록 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다. 처리농도간의 반응속도상수 변화 정도를 비교하기 위해 반응속도상수 증가 폭의 기울기를 계산한 결과 처리농도가 1%에서 2%로 증가 할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기: 0.085)은 2%에서 3%로 증가 할 때의 반응속도상수의 증가폭(기울기: 0.043) 보다 2 배 정도 높은 것으로 나타나 2% 수준의 처리가 효율적일 것으로 판단되었다.

이외에도 ZVI에 의한 중금속의 불용화 및 유기화합물의 분해의 중요한 변수는 시간, 온도, pH, ZVI의 표면적, 산화환원 조건이 있으며 이 중 ZVI의 표면적이 가장 중요한 변수 중 하나인 것으로 알려져 있다^{7,14,15)}. 앞에서 계산한 반응속도상수를 측정 1차 반응상수(k_{obs})라 부르며 이는 식 (3)에 의해 ZVI의 표면적에 대해 표준화함으로써 특정 반응상수(k_{SA}; specific reaction rate constant)로 나타낼 수 있다¹⁵⁾.

$$k_{obs} = k_{SA} \times a_s \times p_m = k_{SA} \times p_a \tag{3}$$

k_{obs}: observed first order rate constant(hr⁻¹)

k_{SA}: specific reaction rate constant(l m²hr⁻¹)

a_s: the specific surface area of ZVI(m²g⁻¹)

p_m: mass concentration of ZVI(gl⁻¹ of solution)

p_a: the surface area concentration of ZVI(m²l⁻¹ of solution)

측정 반응상수는 반응조건의 영향뿐만 아니라 반응속도에 대한 용액 중의 철의 비표면적에 대한 영향을 포함한 상수이다. 따라서 ZVI의 표면적에 대하여 반응속도상수를 표준화함으로써 실제 현장 적용 시에 환경조건에 따른 ZVI의 반응성 차이를 최소화하기 위해 비표면적이 큰 ZVI를 이용하여 반응속도를 높임과 동시에 ZVI의 처리량을 줄이고 그 처리조건에 맞는 적정처리량을 예측하여 보다 경제성 있는 처리공정을 설계할 수 있을 것이다.

Table 4에는 ZVI 농도에 따른 측정 반응속도상수를 ZVI의 표면적에 대하여 표준화한 특정 반응상수를 나타내었다. 본 실험에 사용한 ZVI의 비표면적은 0.078 m²g⁻¹이고 용액에 처리한 ZVI의 농도가 각각 1, 2, 3%이므로 용액 중 ZVI의 표면적의 농도(p_a)는 각각 0.78, 1.56, 2.34 m² l⁻¹이다. Johnson et al.은 측정 반응상수를 표면적의 농도에 대하여 회귀방정식을 유도 할 때 기울기는 특정 반응상수와 같다고 보고하였다¹⁵⁾. Figure 2는 표면적의 농도에 대한 측정 반응상수와 상관관계를 나타낸 것으로 이는 ZVI의 처리농도가 증가함에 따라 증가하였고 측정 반응상수와 표면적의 농도와의 회귀분석 결과는 다음과 같다(식 4).

$$k_{obs} = 0.0829 \times \text{표면적의 농도}(p_a), \tag{4}$$

$$r^2 = 0.9328(p < 0.05)$$

따라서 표면적 증가에 따른 특정 반응속도상수(k_{SA}) 값은

회귀방정식의 기울기인 $0.0829 \text{ hr}^{-1} \text{ m}^2 \text{ l}^{-1}$ 이 된다.

Table 5에는 ZVI의 처리농도에 따른 불용화 되는 As(V)의 반감기($t_{1/2}$)를 일차반응속도모델을 도입하여 식 (5)로부터 구한 값이다. ZVI를 1, 2, 3% 처리하였을 때 As(V) 불용화 반응의 반감기는 각각 5.91, 3.43, 2.82 hr로 나타나 ZVI의 처리농도가 증가할수록 As(V)의 불용화 반감기가 감소하여 그 반응이 보다 빠르게 일어나는 것을 알 수 있었다.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (5)$$

As(V)의 불용화에 미치는 온도의 영향

일반적으로 반응온도가 증가함에 따라 반응속도와 효율이

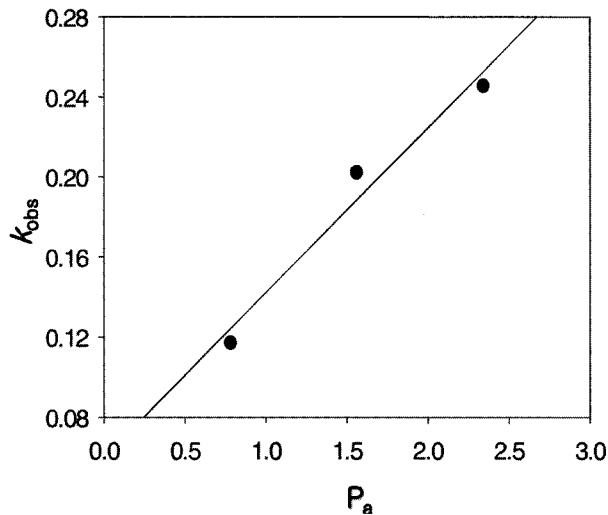


Fig. 2. Relationship between observed rate constants (k_{obs}) for As (V) immobilization by ZVI and surface area concentration (P_a) of ZVI treatment.

Table 4. Specific reaction rate constant derived from the relationship between k_{obs} and ρ_a

Treatment	k_{obs} ^{a)} ---- hr ⁻¹ ----	ρ_a ^{b)} ---- m ² l ⁻¹ ----	k_{SA} ^{c)} -- l m ⁻² hr ⁻¹ --
ZVI 1%	0.1172	0.78	
ZVI 2%	0.2022	1.56	0.0829
ZVI 3%	0.2457	2.34	

^{a)} k_{obs} : observed first order rate constant (hr⁻¹)

^{b)} ρ_a : the surface area concentration of ZVI (m² l⁻¹ of solution)

^{c)} k_{SA} : specific reaction rate constant (l m⁻² hr⁻¹)

Table 5. Changes in half-life of As (V) immobilization at different ZVI concentrations

ZVI concentration (w/v)	$t_{1/2}$ (hr)
ZVI 1%	5.91
ZVI 2%	3.43
ZVI 3%	2.82

증가하는 것으로 알려져 있다^{16,17}. Figure 3은 반응온도에 따른 As(V)의 농도변화를 나타낸 것으로 2% ZVI를 동일하게 처리했을 때 반응온도에서 As(V)의 농도는 시간에 따라 지속적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응온도가 15°C일 때 96 시간 동안 98%의 As(V)가 불용화 되었으며 반응온도가 25°C로 증가하였을 경우 반응을 시작한 후 72시간 내에 100%의 As(V)가 불용화 되었다. 또한 반응온도가 35°C일 때 48시간 내에 As(V)의 100%가 불용화 되었다. ZVI을 이용한 다른 TCE의 분해실험 결과 및 다른 중금속[Cr(VI)]의 불용화 실험 결과에서도 반응온도가 증가함에 따라 제거율이 증가하는 것으로 나타났다^{15,18}.

Table 6은 각 온도에서 ZVI에 의한 As(V)의 불용화 반응속도를 일차반응속도모델에 적용하여 구한 반응속도상수(k)와 결정계수(r^2)를 보여주고 있다. 반응속도상수는 회귀방정식의 기울기의 절대 값이므로 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다. 반응온도에 따른 반응속도상수의 변화는 반응온도가 15, 25, 35°C로 증가할 때 각각 0.1697, 0.2022, 0.2235 hr⁻¹로 증가하였다. 이와 같이 ZVI를 이용한 As(V)의 불용화 반응은 반응온도가 증가하면 ZVI에 의한 오염물질의 반응성

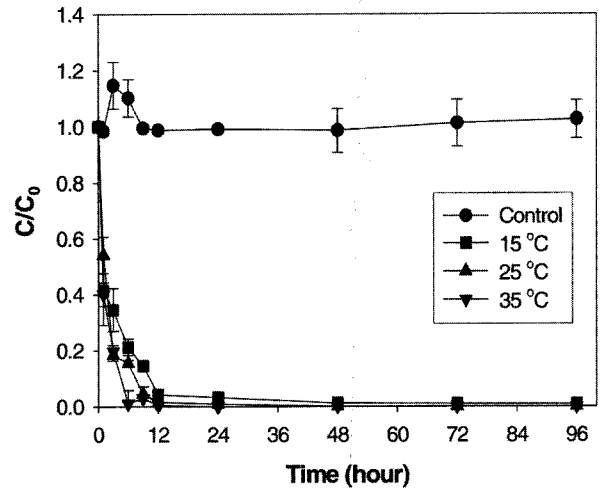


Fig. 3. Effects of temperature on As (V) immobilization by ZVI with time.

Table 6. Rate curve of the first order kinetics for As (V) immobilization

Temperature	Regression equation	r^2
15°C	$Y^a = -0.1697X^b - 0.4240$	0.8654**
25°C	$Y = -0.2022X - 0.6072$	0.9470***
35°C	$Y = -0.2235X - 0.2426$	0.8679***

^{a)}Y: ln (C/C₀) where C and C₀ are equilibrium and initial concentration of As (V).

^{b)}X: hour.

** significant at P<0.05.

*** significant at P<0.01.

또한 비례하여 증가되었고 오염물질의 잔류기간이 짧아지므로 처리효율이 높아질 것으로 판단된다. 그러므로 현장 적용시 실질적인 자연 상태의 온도조건에서의 반응 속도를 이용하여 반응속도상수를 예측한다면 보다 효율적인 처리기술이 될 것으로 판단된다.

온도가 10°C 변할 때 반응속도상수가 얼마나 변하는지를 나타내는 척도인 Q₁₀ 값을 가지고 온도에 따른 As(V) 불용화 반응속도상수의 변화를 조사하였으며, Q₁₀은 다음 식 (6)과 같이 나타낸다.

$$Q_{10} = (k_{T+10}) / k_T \quad (6)$$

Q₁₀ : temperature quotient for rate constant
 k_T : rate constant at T(temperature)
 k_{T+10} : rate constant at T+10

반응온도에 따른 반응속도의 변화를 조사한 결과 Q₁₀-I (k₂₅/k₁₅) 값은 1.19이었고 Q₁₀-II (k₃₅/k₂₅) 값은 1.10으로 나타나 반응온도가 변화함에 따라 반응속도상수의 변화 폭은 15에서 25°C로 증가할 때가 더 큰 것으로 나타났다.

ZVI에 의해 불용화 되어 초기 As(V) 농도가 반으로 줄어드는데 소요되는 시간을 측정한 결과 반응온도가 15, 25, 35°C 일 때, As(V)의 반감기(t_{1/2})는 각각 4.08, 3.43, 3.10 hr이었다. 반응온도를 35°C로 처리하였을 때 As(V)의 반감기(t_{1/2})는 3.10 hr로 반응온도를 15와 25°C로 처리하였을 때 보다 각각 1.30, 1.10배 짧은 것으로 나타났다. 반응온도가 증가할수록 As(V)의 불용화 반감기가 짧은 것으로 보아 As(V)의 불용화 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었다. 이와 같은 결과는 ZVI의 현장 적용시 대상오염물질의 농도와 실제 온도에 따라 적합한 농도의 ZVI를 처리해야 하며 수 처리에 이용시 ZVI의 수명과 직접적으로 관련 있는 반감기의 조절로 효율적인 처리공정을 설계할 수 있을 것으로 판단된다.

As(V)의 불용화반응에 미치는 초기 As(V)의 영향

초기 As(V)의 농도를 1, 2, 3 mg l⁻¹로 조제한 후 ZVI 2% (w/v)를 동일하게 처리하여 시간에 따른 As(V)의 농도변화를 조사하였다. Figure 4는 초기 As(V)의 농도 변화에 따른 시간별 As(V)의 농도변화를 나타낸 것으로 각 초기농도에서 As(V)의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 초기 As(V)의 농도가 1 mg l⁻¹일 때, 반응을 시작한 후 48시간 내에 100%가 불용화 되었으며 초기 As(V)의 농도가 2 mg l⁻¹로 증가하였을 경우 72시간 만에 As(V)의 100%가 불용화 되었고 초기 As(V)의 농도가 3 mg l⁻¹로 증가하였을 때 96시간 동안 99%이상 불용화 된 것으로 나타났다.

Table 7은 ZVI에 의한 As(V) 불용화 반응속도를 일차 반응속도모델에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 결정계수(r²)를 보여주고 있다. 초기 As(V)의 농도가 1, 2, 3 mg l⁻¹로 증가할 때 반응속도상수(k)의 변화는 각각 0.2841, 0.2022,

0.1528 hr⁻¹로 감소하였다. ZVI를 처리 하였을 경우 초기비소의 농도가 감소할수록 반응속도상수는 증가하여 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다. 처리농도간의 반응속도상수의 변화 정도를 비교하기 위하여 처리 농도간 반응속도상수 증가 폭의 기울기를 계산한 결과 As(V) 처리농도가 1에서 2 mg l⁻¹로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기: 2.51)이 2에서 3 mg l⁻¹로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기: 1.49)보다 더 크게 나타났다. 즉 주어진 ZVI의 농도가 어느 한계점 이상의 초과 As(V)의 농도에는 실제 반응에 크게 영향을 주지 않음을 나타낸다고 볼 수 있다. 한편 초기비소의 농도를 1 mg l⁻¹로 처리하였을 때 As(V)의 반감기(t_{1/2})는 2.44 hr로 비소의 농도를 2과 3 mg l⁻¹로 처리하였을 때 보다 각각 1.41, 1.86배 짧은 것으로 나타났다. 초기비소의 농도가 감소할수록 As(V)의 반감기가 짧게 나타나 As(V)의 불용화 반응이 빠르다는 것을 알 수 있었다.

As(V)의 불용화에 미치는 pH의 영향

비소는 호기조건과 pH 2 이하에서는 H₃AsO₄로 존재하고 pH의 증가에 따라 수소이온을 잃어 pH 11.5에서 AsO₄³⁻ 형

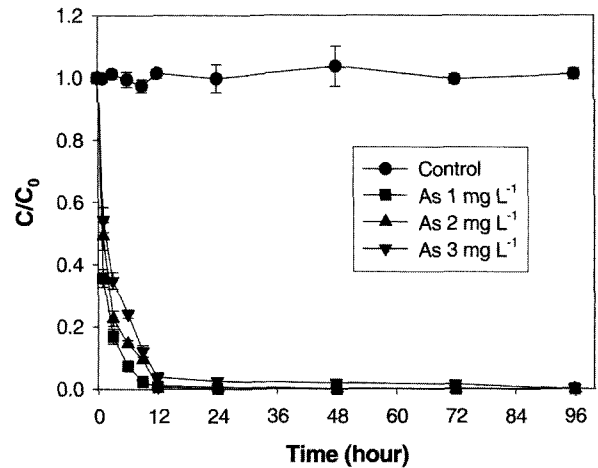


Fig. 4. Effects of initial As (V) concentration on As (V) immobilization by ZVI with time.

Table 7. Rate curve of the first order kinetics at various initial As (V) concentrations

As (V) concentration	Regression equation	r ²
1 mg l ⁻¹	Y ^{a)} = -0.2841X ^{b)} - 0.7918	0.9487***
2 mg l ⁻¹	Y = -0.2022X - 0.6072	0.9470***
3 mg l ⁻¹	Y = -0.1528X - 0.5345	0.8705**

^{a)}Y: ln (C/C₀) where C and C₀ are equilibrium and initial concentration of As (V).

^{b)}X: hour.

**significant at P<0.05.

***significant at P<0.01.

태가 지배적이다. 약한 환원 조건에서는 As(V)가 지배적이며 pH 증가에 따라 수소이온을 잃게 된다. Sulfide가 존재할 경우 환원조건으로 진행하게 되면 낮은 용해도를 갖는 As₂S₃ 형태로 존재하게 된다^{19,20}. 비소는 산화조건에서 용해도가 낮으며 약 65~98%정도가 As(V)의 형태로 존재하게 된다. 이러한 비소는 pH의 증가나 Eh의 감소에 따라 As(III)로 환원되며 따라서 비소의 용해도 증가를 가져올 수 있다. 따라서 본 연구에서는 반응용액의 pH가 ZVI에 의한 As(V) 불용화 반응 속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 pH를 3, 5, 7, 9로 조절하여 As(V)의 농도 변화를 조사하였다. Figure 5는 pH에 따른 As(V)의 농도변화를 나타낸 것으로 각 pH에서 As(V)의 농도는 시간에 따라 지수적으로 감소하는 것을 알 수 있었다. 반응용액의 pH가 3일 때 반응을 시작한 후 12시간 만에 As(V)의 100%가 불용화 되었으며 반응용액의 pH가 5로 증가하였을 경우 72시간 내에 As(V)의 100%가 불용화 되는 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 7일 때 반응 96시간 동안 As(V)의 99%이상이 불용화 되었으며 반응용액의 pH가 9로 증가하였을 경우 98%가 불용화 되었다. ZVI에 의한 As(V)의 불용화율은 pH가 낮을수록 증가하였으며 ZVI를 비롯한 중금속들은 pH가 낮을수록 용해도가 증가한다고 알려져 있다. 따라서 pH가 낮을수록 ZVI의 산화반응이 증가되고, ZVI와 오염물질의 반응, 즉 ZVI의 산화에 의해 생성된 철 산화물이 많이 발생되어 As(V)의 불용화율이 증가하였다고 판단된다.

pH 변화에 따른 반응곡선(rate curve)을 식 (4)를 이용하여 1차 함수로 나타냈을 때의 관계식은 Table 8과 같고 이 식에서 기울기는 반응속도상수(k)를 나타낸다. Table 8은 ZVI에 의한 As(V) 불용화 반응 속도를 일차반응속도모델에 적용하여 산출한 반응속도상수(k)와 결정계수(r²)를 보여주고 있다. 반응속도상수는 회귀방정식의 기울기의 절대 값으로서 k 값이 클수록 반응속도가 빠름을 의미한다. pH에 따른 반응속도상수(k)의 값은 pH 3에서 0.3928 hr⁻¹, pH 5일 때 0.2132 hr⁻¹, pH 7일 때 0.0970 hr⁻¹, pH 9일 때 0.0670 hr⁻¹로 감소하였다. 반응속도상수는 pH가 낮을수록 증가하여, 비소의 불용화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

pH에 따른 반응속도상수(k)의 변화 정도를 비교하기 위하여 k의 변화 폭 기울기를 계산한 결과 pH 3에서 5로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기: 0.0898)이 pH 5에서 7로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기: 0.0581)과 pH 7에서 9로 증가할 때의 반응속도상수의 감소 폭(기울기: 0.015)보다 크게 나타났다. pH가 증가할 경우 반응속도상수는 급격히 감소하였다.

비소의 불용화 반응은 ZVI의 산화반응과 관련된 것으로 사료된다¹. ZVI를 비롯한 대부분의 중금속의 용해도는 pH가 증가하면 감소하므로 ZVI의 산화 반응이 감소할 것이다. 또한, ZVI의 산화반응은 표면에서 일어나는 것으로 ZVI과 오염물질의 반응이 ZVI의 표면에서 발생하며 이에 의하여 생성되는 산화물 혹은 오염물질의 생성물이 ZVI 표면의 반응성이

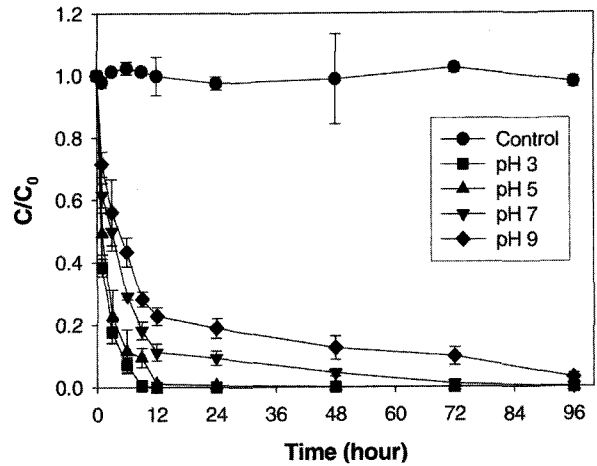


Fig. 5. Effects of pH on As (V) immobilization by ZVI with time.

Table 8. Rate curve of the first order kinetics at various pHs

pH	Regression equation	r ²
pH 3	Y ^{a)} = -0.3928X ^{b)} - 0.8010	0.8910**
pH 5	Y = -0.2132X - 0.6305	0.8736**
pH 7	Y = -0.0970X - 0.4766	0.8160**
pH 9	Y = -0.0670X - 0.3543	0.8135**

^{a)}Y: ln (C/C₀) where C and C₀ are equilibrium and initial concentration of As (V).

^{b)}X: hour.

**significant at P<0.05.

Table 9. Changes in half-life of As (V) at different pHs

pH	t _{1/2} (min)
pH 3	1.63
pH 5	3.25
pH 7	7.14
pH 9	10.34

있는 지역에 침전될 경우 ZVI이 반응성을 잃게 될 수 있다고 알려져 있다⁷. Table 9는 ZVI에 의한 As(V) 불용화 반응에서 pH 변화에 따른 As(V)의 불용화 되는 반감기(t_{1/2})를 비교한 것이다. pH가 3일 때 As(V)의 불용화 되는 반감기(t_{1/2})는 1.63 hr로 pH 5, 7, 9 일 때 보다 각각 2.0, 4.4, 6.3 배 짧은 것으로 나타났다. 반응용액의 pH가 낮을수록 As(V)의 반감기가 짧게 나타나, As(V)의 불용화 반응이 빠르게 일어남을 알 수 있었다.

요 약

본 연구의 목적은 비소로 오염된 수질을 영가철(ZVI)을 이

용하여 복원하는 과정에서 pH, 온도, 초기 비소농도, 영가철량 등 다양한 환경요인별 영가철 기술의 효율성을 평가하는데 있다. 영가철에 의한 비소의 불용화 반응은 일차반응속도를 따랐으며 반응상수(k)는 ZVI의 처리농도가 증가할수록(1%: 0.158, 2%: 0.257, 3%: 0.342 hr⁻¹), 그리고 반응온도가 높을수록(15°C: 0.117, 25°C: 0.202, 35°C: 0.246 hr⁻¹) 증가하였다. 반면 비소의 불용화 반응은 초기 As(V)의 농도가 낮을수록(1 mg l⁻¹: 0.284, 2 mg l⁻¹: 0.202, 3 mg l⁻¹: 0.153 hr⁻¹), 그리고 반응 pH가 낮을수록(pH 3: 0.393, pH 5: 0.213, pH 7: 0.097, pH 9: 0.067 hr⁻¹) 증가하였다. 이상의 연구 결과를 통하여 비소로 오염된 물에 다양한 환경조건(pH, 처리량, 오염물질의 농도, 반응온도) 하에서 영가철을 적용하기 위한 최적 인자를 도출하였다.

사 사

본 연구는 강원대학교 농업과학연구소와 강원대학교 공동 실험실습관의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Yoo, K.R. (2003) Immobilization kinetics of arsenic (As) by zero-valent iron (ZVI). M.S. Thesis. Kangwon National University, Chuncheon, Korea. pp.1-46.
2. Alam, M.G.M., S. Tokumaga and T. Maekawa. (2001) Extraction of arsenic in a synthetic arsenic-contaminated soil using phosphate. *Chemosphere* 43(8), 1035-1041.
3. Bang, S., Meng, X. and Bang, K. W. (2003) A study of dissolved oxygen and pH effects on arsenate removal using zero-valent iron, *J. Korean. Soc. Environ. Eng.* 25(11), 1429-1435.
4. Losi, M. E., Amrhein C. and Frankenberger, W. T. (1994) Bioremediation of chromate-contaminated groundwater by reduction and precipitation in surface soils, *J. Environ. Qual.* 10, 1141-1150.
5. Ok, Y. S., Lim, S. and Kim, J. G. (2003) The application of dual function organoclay on remediation of toxic metals and organic compounds in soil-water system, *Korean J. Environ. Agric.* 22(3), 177-184.
6. Yang, J. E., Kim, J. S., Ok, Y. S., Yoo, K. Y. (2007) Mechanistic evidence and efficiency of Cr (VI) reduction in water by different source of zerovalent irons, *Water Sci. Technol.* 55(1-2), 197-202.
7. Choi, S. H., Chang, Y. Y., Hwang, K. Y., Khim, J. Y. (1999) Treatment of hazardous chemicals by

- nanoscale iron powder, *J. KoSES* 4(3), 85-93.
8. EPA. (1998) Permeable reactive barrier technologies for contaminant remediation, EPA OSWER, USA, EPA/600/R-98/125.
9. Yang, J. E., Skogley, E. O., Georgitis, S. J., Schaff, B. E. and Ferguson, A. H. (1991) Phytoavailability soil test: development and verification of theory, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 1358-1365.
10. Yang, J. E., and Skogley, E. O. (1992) Diffusion kinetics of multinutrient accumulation by mixed-bed ion exchange resin, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, 408-414.
11. Sparks, D. L. (1995) Environmental soil chemistry, Academic Press, USA. pp. 99-185.
12. Yang, J. E., Skogley, E. O., and Schaff, B. E. (1991) Nutrient flux to mixed-bed ion exchange resin: temperature effects, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 55, 762-767.
13. Bae, B. (2000) The effects of environmental conditions on the reduction rate of TNT by Fe⁰, *J. KoSES* 5(2), 87-97.
14. Yoo, K. Y., Ok, Y. S. and Yang, J. E. (2006) Mechanism and adsorption capacity of arsenic in water by zero-valent iron. *Korean J. Soil Sci. Fert.* 30(3), 157-162.
15. Johnson, T. L., Scherer, M. and Tratnyek, P. (1996) Kinetics of halogenated organic compound degradation by iron metal, *Environ. Sci. Technol.* 30(8), 2634-2640.
16. Yang, J. E. and Skogley, E. O. (1990) Copper and cadmium effects on potassium adsorption and buffering capacity, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 54, 739-744.
17. Yang, J. E., Park, C. J., Kim, D. K., Ok, Y. S., Ryu, K. R., Lee, J. Y., and Zhang, Y. S. (2004) Development of mixed-bed ion exchange resin capsule for water quality monitoring, *J. Korean Soc. Appl. Biol. Chem.* 47(3), 344-350.
18. Yang, J. E. and Skogley, E. O. (1989) Influence of copper or cadmium on soil potassium availability properties, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 53, 1019-1023.
19. Brookins, D. G. (1988) Eh-pH Diagrams for Geochemistry, Springer-Verlag, Berlin, p.200.
20. Yan, X. P., Kerrich, R. and Hendry, M. J. (2000) Distribution of arsenic (III), arsenic (V) and total inorganic arsenic in porewater from a thick till and clay-rich aquitard sequence. Saskatchewan, Canada, *Geochim. Cosmochim. Acta* 64, 2637-2648.