

## 재이용한 산업부산물에 의한 비소(V) 이온 흡착능 평가

박연종 · 양재규 · 최상일\*

광운대학교 환경공학과

## Evaluation of Industrial Byproduct for the Adsorption of Arsenic (V)

Youn-Jong Park · Jae-Kyu Yang · Sang-II Choi\*

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

### ABSTRACT

This study provides an attempt to evaluate sanding wastes, generated from a chemical company as a reused adsorbent. Organic impurities in the raw sanding wastes were removed by calcination at 550°C. Aluminum was a major inorganic composition in the raw sanding wastes and increased from 29.09% to 52.73% after calcination. Dissolved concentrations of heavy metals from the calcined sample were below 0.3 mg/L in a stability test at pH 2. From the pH-edge adsorption experiments with the calcined sanding wastes, As (V) was found to follow an anionic-type adsorption. Adsorption isotherm obtained with variation of the dosage of the calcined sanding wastes was better described by Freundlich equation than Langmuir one. Freundlich constants of K and 1/n were 4.244 and 0.316, respectively. The As (V) adsorption capacity of calcined sanding wastes estimated from Langmuir isotherm was 13.25 mg/g. From this study, the calcined sample was identified as a good reusable adsorbent in the view point of stability and adsorption capacity on As (V).

**Key words :** Arsenic, Adsorption, Industrial byproduct, Aluminium

### 요 약 문

본 연구에서는 화학회사에서 발생되는 연마분진 폐기물의 흡착제로서의 재이용성을 평가하였다. 연마분진을 550°C에서 하소시킴으로써 유기불순물을 제거하였다. 연마분진내의 주요 무기물은 Al이었으며 하소 후 Al 함량은 29.09%에서 52.73%로 증가되었다. 하소 후 시료의 안정성 평가를 실시한 결과 pH 2.0의 강한 산성조건에서도 모든 중금속들의 용출량은 0.3 mg/L 이하로 나타났다. pH 변화에 따른 As(V) 흡착실험에서 As(V)의 흡착효율은 전형적인 음이온형 흡착경향을 보였다. 하소된 연마분진의 주입량 변화에 따른 As(V)의 등온흡착 실험결과는 Freundlich 등온흡착식이 Langmuir 등온흡착식보다 상대적으로 잘 표현되는 것으로 나타났다. Freundlich 등온흡착상수 K와 1/n은 각각 4.244와 0.316로 얻어졌다. Langmuir 등온흡착식으로 얻어진 하소된 연마분진의 최대 As(V) 흡착량은 13.25 mg/g 이었다. 이러한 연구결과, 하소된 연마분진은 안정도 및 As(V) 흡착능을 고려하였을 때 재이용성이 양호한 흡착제로 나타났다.

**주제어 :** 비소, 흡착, 산업부산물, 알루미늄

### 1. 서 론

국내에서 건축자재와 장식자재 등을 제조하는 화학회사에서는 제조과정에서 다량의 산업부산물이 발생하고 있으

며 그 중에서 수산화알루미늄( $Al(OH)_3$ )이 주성분인 연마분진은 연간 1만톤 정도 발생하고 있지만, 수요처가 없거나 함유되어 있는 고분자 불순물로 인하여 재활용되지 못하고 특정폐기물로 분류되어 관련법규에 따라 처분되고

\*Corresponding author : sichoi@kw.ac.kr

원고접수일 : 2007. 5. 14 게재승인일 : 2007. 8. 9

질의 및 토의 : 2007. 10. 31 까지

있는 실정이다.

최근 Al(OH)<sub>3</sub>을 반응성이 높은 산화알루미나(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)로 제조하여 다양한 난분해성 오염물질을 처리하는 촉매 및 촉매담체로서의 처리 기법들이 개발되고 있는데 연마분진 폐기물에 함유되어 있는 Al(OH)<sub>3</sub>을 회수하여 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 제조하여 흡착제로 재사용하면 비소 등과 같은 난분해성 중금속물질의 처리에 응용할 수 있다(김성 · 김연식, 1995). Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 Al(OH)<sub>3</sub>을 가열 탈수하여 얻어지는데 비표면적이 크고 흡착력이 강하며 특히 비소로 오염된 지하수를 처리하는데 있어서는 기존의 여러 처리 기술보다 비용이 적게 들면서도 효과적으로 비소를 제거하는 기술로서 제안되고 있다(Mondal et al., 2006).

본 연구에서는 화학회사에서 발생하는 연마분진을 이용한 비소 처리용 흡착제로의 이용 가능성을 확인하기 위해 연마분진 내 불순물을 제거한 후 제조한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 기본적인 물성과 pH의 변화에 대한 흡착성질, 비소 흡착능력에 대한 실험을 진행하였다. 또한 제조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 대한 정확한 특성을 파악하고자 성분분석과 XRF(X-Ray Fluorescence Spectroscopy), SEM(Scanning Electron Microscope), 비표면적에 대한 분석을 수행하였다.

## 2. 재료 및 방법

### 2.1. 재료

연마분진은 A화학회사의 연마과정에서 건조 상태로 발생이 되는 산업부산물로서 폐기물보관창고에 모아지게 된다. 본 연구에서는 A화학회사의 협조로 Al(OH)<sub>3</sub>이 함유된 건조 상태의 연마분진을 사용하였으며 제공된 연마분진은 실리카겔을 넣은 데시케이터 중에서 보관을 하였다. 연마분진내에 함유되어 있는 고분자 유기물, 수분, 불순물 등의 불필요한 요소를 제거시키고 Al(OH)<sub>3</sub>을 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 활성화시키기 위하여 적당량의 시료를 취하여 전기로에서 550°C의 온도로 3시간 동안 하소하여 서냉시킨 후 데시케이터에 보관하여 시료로 사용하였다. Table 1에는 산업 부산물인 연마분진에 대하여 XRF(PW 1480, Philips Analytical B.V.)를 이용하여 550°C의 온도에서 하소된 연마분진시료의 화학구성성분을 나타낸 것이다. Table 1에 의하면, 연마과정에서 배출된 하소이전의 연마분진은 함유율이 0.72%로서 매우 건조한 상태를 나타내고 있으며 Al 함유량이 무게비로서 29.09%로 가장 높은 비율을 차지하고 있고 P, Ti을 비롯한 성분들이 미량 함유되어 있는 것으로 나타났다. 550에서 3시간동안 하소한 후에는 고분자 유기물, 수분, 불순물 등이 제거됨에 따라 Al 함

**Table 1.** Changes in the chemical composition of sanding wastes by calcination

Relative inorganic composition	Sanding wastes (wt%)	Sanding wastes-550 (wt%)
P	0.36	0.25
Ti	0.29	0.28
Zr	0.17	0.08
Al	29.09	52.73
S	0.03	0.06
Na	N.D. <sup>‡</sup>	0.13
Ga	N.D.	0.01
Si	N.D.	0.06
Fe	N.D.	0.03
ignition loss	61.9 ± 0.2	-
water	0.72	-

<sup>‡</sup>: Not detected

유량이 2배 정도 증가되어 전체 시료 중 52.73%의 높은 비율을 차지하고 있었다.

### 2.2. 물리적 특성분석

550°C에서 3시간동안 하소된 연마분진에 대한 물리적인 특성을 조사하기 위하여 입도시험과 비표면적, 비중, 공극률에 대한 시험을 수행하였다. 입도시험은 0.04 μm ~ 2,000 μm의 입도측정 범위를 갖고 있는 입도분포기 (particle size analyzer, Mastersizer S, Malvern)를 사용하였고, 비표면적은 BET(Brunauer Emmett Teller)법 (Micrometrics, ASAP 2010)으로 측정하였다. 비중은 시료에 함유되어 있는 공극을 제외한 진비중으로서 gas pycnometer(Quantchrome, PPY-7)를 사용하여 시료의 무게를 측정한 후 sample cell에 넣고 He 가스를 주입하여 시료의 부피를 측정하는 것으로서 계산하였으며, 공극률은 비표면적의 시험과 동일하게 흡착가스로 N<sub>2</sub> 가스를 이용하여 흡착과 탈착 곡선으로부터 측정하였다. 하소 후 연마분진의 표면전하의 특성은 산염기적정실험(Stumm and Morgan, 1996)을 통해 pH<sub>pzc</sub>(영전하점 pH, pH of point of zero charge)와 표면자리농도의 측정으로 수행되었다. 산염기적정실험은 하소 후 연마분진 시료 0.5 g을 NaNO<sub>3</sub>를 이용하여 이온세기 0.01 M로 조절한 용액과 함께 250 mL 삼각플라스크에 넣은 후 0.1 M HNO<sub>3</sub>와 NaOH로 산염기 적정을 하였다.

### 2.3. 안정성분석

550°C에서 하소된 연마분진에는 수계에 영향을 줄 수 있는 불순물이 함유되어 있을 수 있으므로 하소 후 연마

분진에 대한 흡착제로서의 안정성을 평가하기 위하여 pH를 2로 조정된 용액 100 mL을 사용하여 0.5 g의 연마분진으로부터 Fe, Pb, Cu, As, Cd, Zn, Cr의 용출량을 시간간격(5, 10, 30, 60, 120, 180, 240, 360 min)으로 조사하였다.

#### 2.4. 등온 흡착실험

As(V) 이온에 대한 흡착능력을 평가하기 위하여 98% 이상의 고 순도 특급시약( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  98%+, Sigma-Aldrich Co.)과 초순수(Milli-Q, Millipore)를 사용하여 50 mg/L의 As(V) 수용액을 제조하였다. 수용액의 초기 pH는  $\text{HNO}_3$ 와  $\text{NaOH}$  용액을 사용하여 7.0으로 일정하게 유지하였다. 250 mL의 등근 플라스크에 제조한 As(V) 수용액을 50 mL씩 넣은 후에 하소된 연마분진시료를 정밀하게 평량하여 0.1~0.6 g 범위로 주입하였다. 흡착은 교반조(shaking incubator, JEIO TECH SI-900R)를 이용하여 25°C에서 150 rpm의 속도로 수행하였다. 또한 흡착평형에 도달할 때까지 As(V) 성분의 잔여농도를 측정하기 위하여 시료를 30분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 12시간 단위로 일정량을 채취하였다. 채취한 시료는 원심분리기(한일과학, Comi514-R)를 이용하여 4,000 rpm으로 30분간 원심분리하였고 연마분진과 분리된 상등액을 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인으로 여과한 후 여액을 4°C 이하에서 냉장보관하면서 24시간내로 여액 내의 잔여 비소농도를 측정하였다.

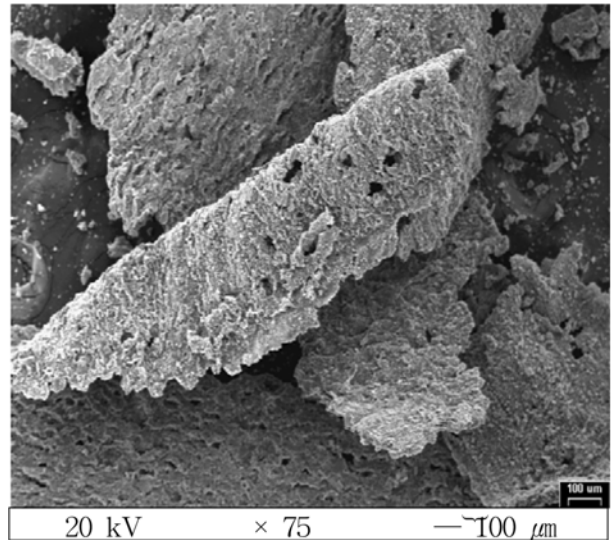
수용액중의 As(V) 이온의 분석은 “수질공정시험법”에 의하여 0.45  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 ICP-AES(Perkins Elmer Optima 3000XL)를 이용하였으며, 분석조건은 RF Power 1,300 Watt, Plasma Flow 1.5 L/min, Coolant Flow 0.5 L/min, Nebulizer Flow 0.8 L/min이었다. ICP 분석시 사용된 표준시약은 1,000 mg/L stock solution( $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  98%+, Sigma-Aldrich Co.)을 희석하여 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

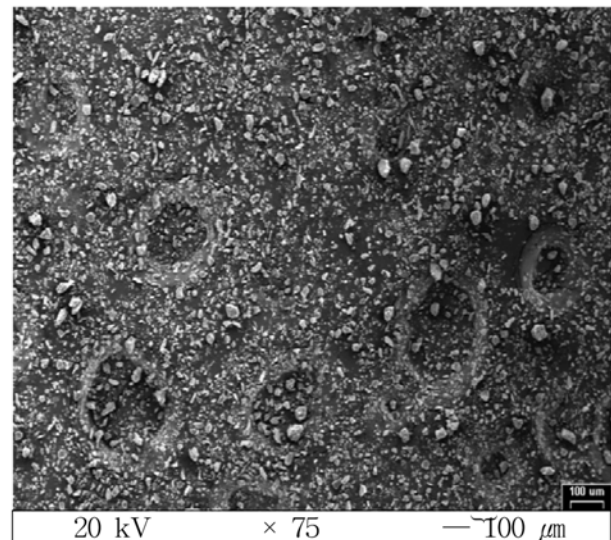
#### 3.1. 연마분진의 특성

Fig. 1에는 연마분진 원료와 550°C에서 하소된 연마분진 시료에 대하여 SEM(JSM 5410LV, Japan)을 이용하여 촬영한 사진을 나타내었다. 550°C 하소에 의해 연마분진 원료에 함유되어있는 고분자유기물 등이 태워 없어지면서 연마분진 입자가 100  $\mu\text{m}$  이내의 미세한 크기로 감소되는 것이 확인되었다.

550°C에서 3시간 동안 하소된 연마분진에 대한 비표면



(a)



(b)

Fig. 1. Scanning electron microscope showing sanding wastes before (a) and after (b) calcination at 550°C ( $\times 75$ ).

적, 입경, 비중, 공극율 등의 물리적인 특성을 Table 2에 나타내었다. 흡착제의 입자크기는 흡착메커니즘에 있어서 중요한 역할을 하는데, 일반적으로 흡착제의 입자크기가 감소될수록 흡착효율은 증가되고 흡착제 표면으로의 오염물의 확산도 증가되는 것으로 알려져 있다. Clifford and Lin(1991)은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  입자크기에 따라 컬럼 실험에서 파과 곡선(breakthrough curve)이 달라지는 것을 확인하였으며 입자크기가 14~28 mesh때 보다 28~48 mesh로 입자크기

**Table 2.** Properties of sanding wastes after calcination

Property	Unit	Sanding wastes after calcination
Effective size	mm	0.003
Geometric mean size	mm	0.013
Surface area	m <sup>2</sup> /g	234
True density	kg/m <sup>3</sup>	2863
Porosity	cm <sup>3</sup> /g	0.17
Average pore size	Å	57.5
pH <sup>†</sup>		7.0
pH <sub>pzc</sub>		7.0
Surface sites concentration	mM/L	0.70

<sup>†</sup>: Measured in supernatant of soil suspension (soil:liquid = 1 : 500 by mass)

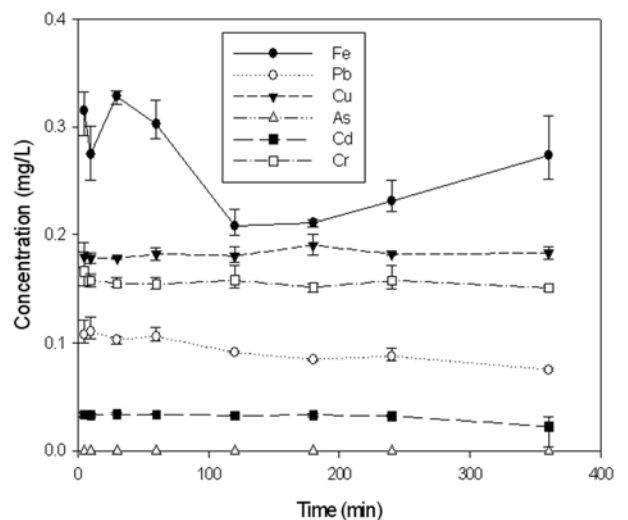
가 감소됨에 따라 비소제거율이 1.5배 정도 증가되었다고 보고하였다. 본 연구에서 하소 후 연마분진의 입자크기는 0.013 mm (> 635 mesh)이고 유효입경은 0.003 mm로서 매우 고운 입자로 구성되어 있는 것으로 확인되었다. 비표면적은 흡착을 위한 연마분진의 단위무게당 표면적으로서 흡착반응이 표면에서 일어나기 때문에 표면적이 넓다는 것은 반응이 일어날 수 있는 흡착제 표면의 흡착제 표면자리농도로 표현되는 표면활성점(active sites)의 수가 많다는 의미이므로 비표면적이 증가할수록 흡착능은 향상되게 된다. 하소 후 연마분진에 대하여 BET법으로 측정된 연마분진의 비표면적은 234 m<sup>2</sup>/g이었다. 또한, 흡착이 효과적으로 이루어지기 위해서는 흡착제의 기공특성도 중요한데 기공특성은 기공크기에 따라 기공의 직경이 20 Å 이하인 미세기공(micro pore)과 20 Å~500 Å 사이의 중간기공(meso pore) 및 500 Å 이상인 거대기공(macro pore)로 구분이 된다. 거대기공은 오염물질이 쉽게 침투될 수 있는 운송기공(transport pore)의 역할을 하며 중간기공의 영역 및 그 이하의 기공이 흡착에 관여하는 흡착세공(adsorption pore)으로서 흡착반응이 이 기공내에서 지배되는데 효과적인 흡착이 이루어지기 위해서는 흡착제의 기공분포가 적절하게 분포하도록 구성되어야 한다(Lee et al., 2005). 흡착제의 기공특성의 측정은 미세세공에 쉽게 침투 가능한 질소가스를 이용하여 흡착제에 흡착되는 질소의 양으로서 비표면적을 측정하는 BET로 측정하였다. 본 연구에서 하소된 연마분진의 기공크기를 측정한 결과 거대기공이 전체 기공 중 9.8%를 차지하고 있고 90.2%가 중간기공으로 이루어져 있으며 하소된 연마분진의 평균 기공크기는 57.5 Å로서 상업적으로 이용되는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Sigma-Aldrich)의 58 Å과 비슷한 중간기공의 특성을 갖고 있는 것으로 나타났다. 한편, 하소 전 연마분진 시료에

대한 비표면적과 기공크기는 표면의 흡착력이 일정하지 않거나 신뢰할 만한 수준의 재현성이 없어 Table 2의 결과에서 제외하였다.

pH<sub>pzc</sub>는 입자표면의 순 전하가 0인 지점의 pH값으로서 흡착물질의 입자표면과 수용액사이의 지화학적 반응을 이해하는데 매우 중요하다. pH<sub>pzc</sub>에서의 표면활성점은 대부분 -OH로 되어있고 -OH<sub>2</sub><sup>+</sup>와 -O<sup>-</sup>의 농도가 동일하다. 일반적으로 순수한 알루미늄의 pH<sub>pzc</sub>는 pH 9.2로 알려져 있는데(Parks, 1965) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 수용성 용액으로 구성된 물질과 반응하면 수용액과 계면을 형성하고 전기이중층이 형성되며 입자표면의 pH가 pH<sub>pzc</sub> 보다 작으면 양성자의 첨가반응(protonation)이 우세하게 작용해서 표면은 양전하를 띄게 되고, pH가 pH<sub>pzc</sub> 보다 크면 양성자의 해리반응(deprotonation)이 우세해서 표면은 음전하를 띄게 된다(Schindler et al., 1987, Carrol-Webb and Walter, 1988). 본 연구에서는 산업기적정실험을 통해 하소 후 연마분진에 대한 pH<sub>pzc</sub>를 측정하였으며, 측정결과 pH<sub>pzc</sub>는 7.0으로 나타났다. 표면자리농도(N<sub>T</sub>, surface sites concentration)는 다음 식 (1)과 같이 계산되었다.

$$N_T \text{ (mole/L)} = (N_s \cdot S_A \cdot C_s) / N_A \quad (1)$$

여기서, N<sub>s</sub>: 표면자리밀도 (surface site density, sites / nm<sup>2</sup>)  
 S<sub>A</sub>: 고체의 비표면적 (m<sup>2</sup>/g)  
 C<sub>s</sub>: 수용액내 고체의 농도 (g/L)  
 N<sub>A</sub>: 아보가드로의 수 (6.02 × 10<sup>23</sup>)  
 본 연구에서 측정된 표면자리농도는 0.70 mM/L이었다.



**Fig. 2.** Dissolution of heavy metals as a function of time at pH 2.0 (5 g/L calcined sanding wastes).

### 3.2. 안정성분석

Fig. 2는 하소 후 연마분진이 여과재질로서 타당한지를 평가하기 위한 안정성 실험결과로서 용출액의 pH를 2.0으로 조절시키면서 시간에 따라 용출되는 중금속의 농도를 측정하였다. 용출되는 중금속의 농도는 철의 경우 초기에 다소 높게 증가하였으나 철을 제외한 나머지 중금속의 경우는 10분 이내 평형상태에 도달하였으며 모든 시간대에서 중금속의 용출농도는 수질환경보전법상 '가 지역' 수질오염 배출허용기준을 만족시키는 것으로 나타났다. 이러한 실험결과를 바탕으로 pH 2이상의 조건에서는 하소 후 연마분진을 흡착제로서 활용할 경우 연마분진 내에 함유된 중금속에 의한 용출량은 무시할 수 있을 것이다.

### 3.3. 흡착속도

Fig. 3은 하소 전, 후의 연마분진 주입농도와 비소농도를 각각 2 g/L와 10 mg/L로 주입한 용액의 초기 pH 7.0 조건에서 시간경과에 따른 As(V)의 제거경향을 나타낸 것이다. 연마분진 원료의 경우 24시간이 경과하여도 As(V)의 제거가 거의 이루어지지 않는 반면, 550°C로 하소된 연마분진의 경우 As(V)의 흡착된 양은 시간이 경과함에 따라 제거율이 증가하였는데 10분 이내까지는 흡착이 급속하게 진행되었으며 30분 이후에는 거의 모든 As(V)가 제거되는 양상을 나타내고 있다. 이처럼 하소 전, 후에 연마분진에 대하여 흡착제거의 양상에 있어 차이가 생기는 이유는 연마분진 원료에 포함되어있던 61.9%의 유기물이 하소과정을 통해 제거됨에 따라 비소제거에 관여하는 알

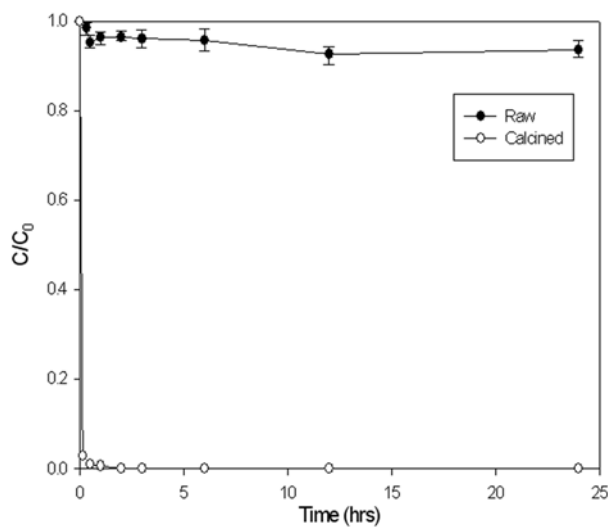


Fig. 3. Adsorption of As(V) onto raw and calcined sanding wastes as a function of time (pH = 7.0, As(V) = 10 mg/L, ionic strength = 0.01 M NaNO<sub>3</sub>).

루미늄의 함량이 상대적으로 증가되어 비소에 대한 흡착 활성점의 농도가 증가되기 때문일 것으로 사료된다. 이러한 결과로 흡착 평형시간은 1시간 이상으로 유지되어야 한다는 것을 알 수 있다.

### 3.4. pH 변화에 따른 흡착

Fig. 4는 pH 변화에 따른 하소 후 연마분진에 흡착된 As(V) 농도를 나타낸 것이다. 하소후 연마분진의 경우, As(V)의 흡착된 양은 pH가 감소함에 따라 증가되는 양상을 보이고 있어 전형적인 음이온형 흡착경향을 나타내고 있다. pH 10 부근에서의 As(V) 흡착율은 주입된 As(V) 농도 대비 13%로 유지되었으며 pH가 감소할수록 급격히 증가하여 pH 7 이하에서는 모든 As(V)가 흡착 제거되었다. 하소 이전의 연마분진 원료의 경우 pH 변화에 따른 As(V)의 제거는 매우 낮게 관찰되었다. 이는 앞에서 언급된 것처럼 연마분진 원료에 포함되어있던 61.9%의 유기물이 하소과정을 통해 제거됨에 따라 비소제거에 관여하는 알루미늄의 함량이 상대적으로 증가되어 비소에 대한 흡착 활성점의 농도가 증가되기 때문일 것으로 사료된다. 또한, 일반적으로 Al(OH)<sub>3</sub>은 고온의 가열조건에서 반응성이 높은 알루미나의 형태로 전환되는 것으로 알려져 있는데 McBride(1982)는 pH 변화에 따른 무정형의 알루미나와 gibbsite, boehmite 등의 aluminum hydroxide에 대한 Cu<sup>2+</sup>의 제거실험결과, 무정형 알루미나의 Cu<sup>2+</sup> 흡착율이 높은 것으로 보고하였으며 이는 무정형 알루미나의 경우 흡착에 관여하는 표면의 -OH 활성점이 boehmite나 gibbsite 등의 aluminum hydroxide 보다 많기 때문이라고

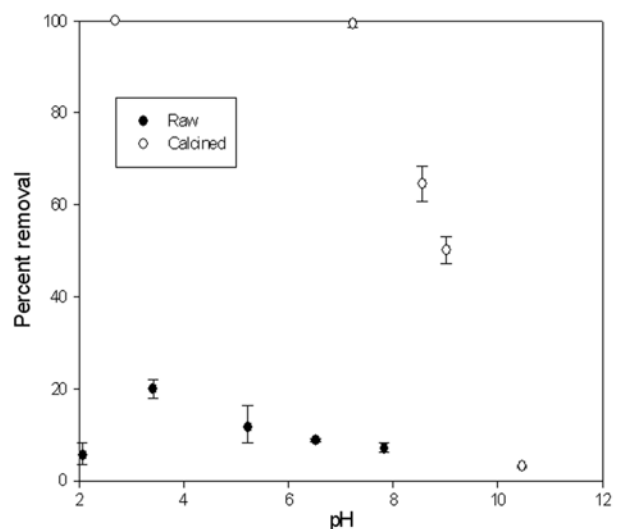


Fig. 4. Adsorption of As(V) onto sanding wastes after calcination at NaNO<sub>3</sub> = 0.01 M, pH = 2.7~10.5, As(V) = 5 mg/L.

보고하였다.

한편, 일반적으로 알루미늄에 대한 As(V)의 흡착은 pH 4에서 최대 흡착량을 나타내는 것으로 보고되고 있으며 (Anderson et al., 1976, Pierce and Moore, 1982, Manning and Goldberg, 1997), Jain et al.,(1999)은 As(V) 및 Cr(VI)와 같은 음전하를 띤 중금속이온들의 경우 pH가 낮은 조건에서 흡착반응이 잘 일어나며 이것은 금속(수)산화물 표면에 있는 OH기가 양성자를 받아들여 치환되기 쉬운 기(leaving group)로 바뀌기 때문이라고 보고하였다.

Fig. 5는 수용액에서의 pH 변화에 따른 As(V)의 분포 형태를 MINEQL을 사용하여 나타내었다. pH 3과 10의 범위에서는 음이온 화학종인 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>와 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>가 지배적으로 존재하며 pH 3이하에서는 중성형의 단일화학종이 안정하게 존재하는 것으로 나타났다.

앞선 XRF를 이용한 실험결과, 하소 후 연마분진내 함유되어 있는 주된 형태는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 표면기는 pH에 따라 산염기의 이중성을 지니기 때문에 수용액과 반응하면 전기이중층이 형성되어 pH에 따라 다른 표면전하를 가지게 된다. 하소 후 연마분진의 pH<sub>pzc</sub>는 7.0로서 pH 7.0 이하에서는 하소 후 연마분진의 표면전하는 양전하를 띠게 되고 As(V)는 H<sub>2</sub>AsO<sub>4</sub><sup>-</sup>가 우세하게 존재하게 되므로 As(V)는 정전기적 인력에 의해 쉽게 흡착이 이루어질 수 있다. 반면에, pH 7.0 이상에서는 하소 후 연마분진의 표면전하는 음전하를 띠게 되고 As(V)의 주된 화학종은 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>로서 음이온으로 존재하므로 반발력에 의해 흡착은 영향을 받게 된다.

한편, 흡착실험결과 모든 pH 범위에서 각 여과액의 pH는 초기 시료의 pH보다 증가하는 것이 관찰되었는데, 이러한 결과는 하소 후 연마분진의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면에 용존

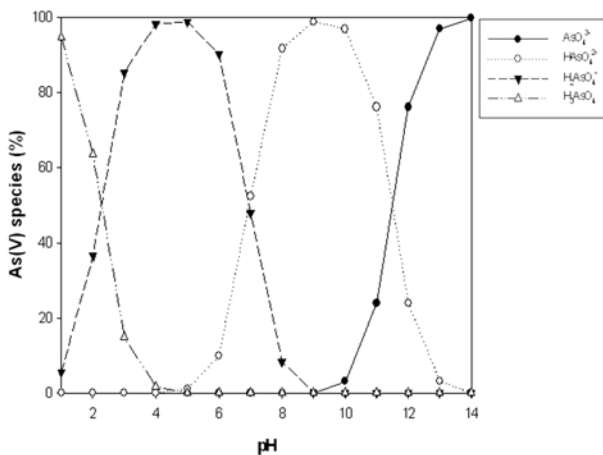
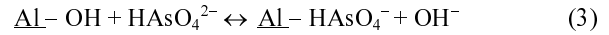
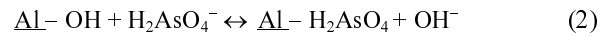


Fig. 5. The percentage distribution of As(V) species as a function of solution pH.

As(V)의 흡착시 반응식 (2) 및 (3)과 같은 흡착경향을 따르는 것에 기인한다고 여겨진다.



Arai et al.,(2001)은 여러 가지 이온세기 변화에 따른 활성알루미나에 대한 비소 흡착실험에서 활성알루미나의 pH<sub>pzc</sub>가 9.3임에도 불구하고 pH<sub>pzc</sub> 이상에서 비소가 제거되는 것을 inner-sphere형의 표면착화합물이 생성되는 것이라고 제시하였다. 본 연구에서는 하소 후 연마분진의 조성을 보면 대부분이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어져 있어 pH 7.0 이상에서 As(V)의 음이온종인 HAsO<sub>4</sub><sup>2-</sup>에 의한 반발력에 의해 흡착이 영향을 받더라도 연마분진의 표면에서 inner-sphere형의 표면착화합물을 형성하기 때문에 높은 pH에서도 비교적 흡착효율이 높은 것으로 사료된다.

### 3.5. 흡착질 농도변화에 따른 흡착

일정온도에서 시스템내에서의 농도가 평형상태에 도달했을 때 흡착제에 흡착된 피흡착제의 양과 수용액내 존재하는 피흡착제의 농도에 관한 관계식에 대해서는 Langmuir 등온흡착식(4)과 Freundlich 등온흡착식(5)이 자주 이용된다.

$$q = \frac{q_m b C_e}{1 + b C_e} \quad (4)$$

여기서, q : 흡착제 g당 흡착량 (mg/g)

q<sub>m</sub> : 이론적인 최대흡착량 (mg/g)

b : Langmuir 흡착등온상수

C<sub>e</sub> : 흡착 평형시 용액 농도 (mg/L)

$$q = K C_e^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

여기서 K : Freundlich 흡착계수 (mg/g)(L/mg)<sup>-n</sup>

n : 흡착계수

Fig. 6에는 초기 As(V) 농도를 50 mg/L, pH를 7.0, 그리고 이온세기를 0.01 M로 일정하게 유지한 상태에서 하소 후 연마분진의 주입량을 0.1 g에서 0.6 g로 변화시켰을 때 하소 후 연마분진에 흡착된 비소의 양(q, mg/kg)과 수용액에서 평형상태의 비소농도(C<sub>e</sub>, mg/L)로서 나타내었으며 As(V)의 흡착결과를 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 이용한 모델치와 비교해 보았다. 등온흡착 실험결과, Langmuir 등온흡착식과 Freundlich

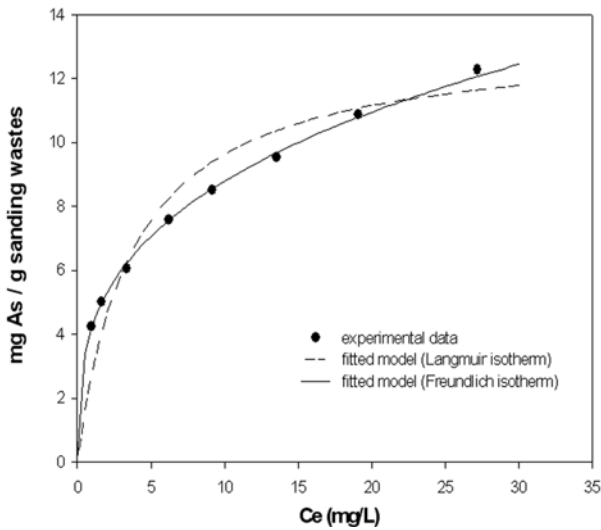


Fig. 6. Adsorption isotherm of As(V) onto sanding wastes after calcination at pH 7.0 and model predictions.

등온흡착식에 적용했을 때 Freundlich 등온흡착식을 더 잘 만족하는 것으로 나타났다.

Table 3에는 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식 각각의 흡착등온상수와 상관계수( $R^2$ )를 나타내었다. 표에서 보면 Freundlich 등온흡착식의 상관계수는 0.9982로서 하소 후 연마분진 표면에서 일어나는 비소의 흡착 반응이 Freundlich 등온흡착식으로 보다 잘 설명이 될 수 있음을 의미한다.

Lin and Wu(2001)은 상업용 활성알루미늄을 이용하여 비소를 대상으로 수행한 등온흡착실험에서 상관계수가 0.93 이상으로서 Langmuir 등온흡착식과 Freundlich 등온흡착식을 본 연구에서의 얻어진 결과와 유사하게 모두 만족시켰으며 pH 7.2조건에서의 Freundlich 등온흡착식의 상수  $K$ 는 8.36, 상수  $1/n$ 은 0.2710이라고 보고하였다. 본 연구에서 550°C로 하소한 연마분진의 경우 As(V)에 대한 Freundlich 상수  $K$ 와  $1/n$ 이 각각 4.2442와 0.3161로서 나타나 양호한 흡착제로 판단된다.

한편, Freundlich 등온흡착식과는 달리 Langmuir 등온흡착식은 최대 흡착량( $q_m$ )을 예측할 수가 있는데, 본 연구에서 도출된 하소후 연마분진의 Langmuir 등온흡착식 상관계수( $R^2$ )가 0.9807로서 유효한 값을 나타내므로 Langmuir 등온흡착식의 최대 흡착량을 이용하여 이론적

으로 흡착될 수 있는 As(V)의 최대 흡착량을 예측할 수가 있다. Langmuir 등온흡착식으로부터 계산된 하소 후 연마분진의 As(V)에 대한  $q_m$ 은 13.25 mg/g으로서 Lin and Wu(2001)이 pH 6.9에서 200~300 mesh의 활성알루미늄을 사용했을 때의 최대 흡착량 5.5 mg/g보다 높았으며, 김광섭 외(2006)가 pH 4.5에서 2~4 mm의 활성알루미늄을 사용하여 계산된 최대 흡착량인 0.5 mg/g보다 더 큰 흡착능을 보여 하소 후의 연마분진은 As(V)에 대하여 비교적 흡착능이 우수한 것으로 사료된다.

본 연구의 목적과 관련하여 연마분진의 재활용 적용가능성을 분석한 결과 안정성과 비소의 흡착성에서 우수한 것으로 판단되었다. 하지만 흡착제로서의 우수성과 실용성의 명확한 고찰을 위해서는 후속적으로 미세한 연마분진의 성형과 하소에 따른 표면변화 및 물성변화에 대한 구체적인 연구들이 필요할 것으로 보이며 이러한 연구는 후속연구를 통해 추가적인 규명이 이루어지도록 할 계획이다.

#### 4. 결 론

산업현장에서 발생하는 폐기물을 재이용하여 흡착제로서의 가능성을 확인하기 위해 A화학회사에서 배출되는 연마분진을 활용하여 비소에 대한 흡착성능을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 연마분진을 550°C에서 3시간 동안 하소시킨 결과, 원시료에 포함된 고분자 유기물, 수분, 불순물 등이 제거되었으며 Al의 함유량이 52.73%로서 크게 증가되었다.
- 2) 하소된 연마분진이 흡착제 여과재질로서 타당한지를 평가하기 위한 안정성 분석결과, 용출액의 농도가 수질오염 배출허용기준을 만족시키고 있어 흡착제로서의 적용이 가능할 것으로 확인되었다.
- 3) 하소된 연마분진을 이용하여 As(V)에 대한 흡착실험결과, 전형적인 음이온형 흡착경향을 나타내었으며, Freundlich 등온흡착식을 잘 만족시키는 것으로 나타났다. As(V)에 대한 Freundlich 등온흡착식 적용결과,  $K$ 와  $1/n$ 은 각각 4.2442와 0.3161로 나타나 양호한 흡착제로 판단되었으며 Langmuir 등온흡착식으로부터 산출된  $q_m$ 은 13.25 mg/g이었다.

Table 3. Adsorption isotherm parameters for arsenate and correlation coefficients of sanding wastes after calcination

Langmuir adsorption isotherm			Freundlich adsorption isotherm		
$q_{max}$ (mg/g)	$b$ (L/mg)	$R^2$	$K$ (mg/g)(L/mg) <sup>-n</sup>	$1/n$ (dimensionless)	$R^2$
13.245	0.2659	0.9807	4.2442	0.3161	0.9982

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교 육혁신지원사업단”의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

김광섭, 김병권, 홍순철, 장윤영, 양재규, 2006, 금속산화물 함유 흡착제들의 특성 비소 제거능 비교, 2006년 대한환경공학회 추계학술연구발표회, 강릉대학교, p. 631-637.

김성연, 김연식, 1995, 깃사이트를 원료로 한 고온촉매용 담체의 제조, 대한금속학회, **32**(9), 49-58.

Anderson, M.A., Ferguson, J.F., and Davis, J., 1976, Arsenate adsorption on amorphous aluminum hydroxide, *J. Col. Int. Sci.*, **54**(3), 391.

Arai, Y., Elzinga, E.J., Sparks, D.L., 2001, X-ray absorption spectroscopic investigation of arsenite and arsenate adsorption at the aluminum oxide-water interface, *J. Col. Int. Sci.*, **235**, 80-88.

Carrol-Webb, S.A., Walter, J.V., 1988, A surface complex reaction model for the pH dependence of corundum and kaolinite dissolution rate, *Geo. Cos. Acta*, **52**(11), 2609-2623.

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, 1-7.

Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H., 1999, Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: surface charge reduction and net OH- release stoichiometry, *Environ. Sci. Technol.*, **33**, 1179-1184.

Lee, W.H., Park, J.S., Sok, J.H., and Reucroft, P.J., 2005, Effects of pore structure and surface state on the adsorption properties of nano-porous carbon materials in low and high relative pressures, *Appl. Sur. Sci.*, **246**, 77-81.

Lin, T.F. and Wu, J.K., 2001, Adsorption of arsenite and arsenate within activated alumina grains: equilibrium and kinetics, *Wat. Res.* **35**, 2049-2057.

Manning, B.A. and Goldberg, S., 1997, Adsorption and stability of arsenic (III) at the clay mineral-water interface, *Environ. Sci. Technol.*, **31**, 2005-2011.

McBride, M.B., 1982, Cu<sup>2+</sup>-Adsorption characteristics of aluminum hydroxide and oxyhydroxides, *Clays Clay Miner.*, **30**(1), 21-28

Mondal, P., Majumder, C.B., and Mohanty, B., 2006, Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments, *J. Haz. Mat.*, **B137**, 464-479.

Parks, G.A., 1965, The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems, *Chem. Rev.*, **65**, 177-198.

Pierce, M.L. and Moore, C.B., 1982, Adsorption of arsenite and arsenate on amorphous iron hydroxide., *Wat. Res.*, **16**, 1247-1253.

Schindler, P.W., Liechti, P., and Westal, J.C., 1987, Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/ water interface, *Neth. J. Ag.ri. Sci.*, **35**, 219-230.

Stumm, W. and Morgan, J.J., 1996, *Aquatic Chemistry*, 3rd ed. Wiley New York, USA, p. 533-540.