

망간코팅사 종류별 독성 3가 비소의 산화특성에 관한 비교 연구

김병권¹ · 임재우¹ · 장윤영^{1*} · 양재규²

¹광운대학교 환경공학과, ²광운대학교 교양학부

Comparison of the As(III) Oxidation Efficiency of the Manganese-coated Sand Prepared With Different Methods

Byeong-Kwon Kim¹ · Jae-Woo Lim¹ · Yoon-Young Chang^{1*} · Jae-Kyu Yang²

¹Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

²Division of General Education, Kwangwoon University

ABSTRACT

In this study physicochemical characteristics and stability of various manganese coated sands (MCS) prepared with different methods were evaluated. In addition, removal efficiencies of As(III) by each MCS were compared. Four different MCSs were used; B-MCS prepared by baking method, W&D-MCS prepared by wetting and dry method, N-MCS prepared during the water treatment process and Birm which is a commercial MCS widely used for the removal iron and manganese. The manganese content in each MCS was following order: Birm (63,120 mg/kg) > N-MCS (10,400 mg/kg) > W&D-MCS (5,080 mg/kg) > B-MCS (2,220 mg/kg). Birm showed the least solubility (% basis) in acidic conditions. As(III) oxidation efficiency of B-MCS was continuously increased as the solution pH decreased. While As(III) oxidation efficiency of N-MCS and Birm was minimum around neutral pH. The increased As(III) oxidation efficiency above neutral pH for N-MCS and Birm could be due to the competitive adsorption of Mn²⁺, which was produced from reduction of MnO₂, onto the surface of aluminum and manganese oxides.

Key words : Arsenic, Manganese coated sand, Oxidation, Stability

요 약 문

본 연구에서는 제조방법이 다른 여러 종류의 망간코팅사(MCS)들의 물리화학적 특성과 내산성을 비교하고 이들에 의한 독성 3가 비소의 산화특성을 평가하였다. 실험에 사용된 MCS는 4종류로서 실험실에서 고온가열처리에 의하여 제조한 B-MCS, 접촉/건조(wetting and dry) 방법으로 제조한 W&D-MCS, 정수처리장 수 처리 과정에서 자연발생적으로 생성된 N-MCS, 그리고 철 및 망간제거용으로 시판되는 Birm을 사용하였다. 각 망간사내의 망간함유량은 Birm (63,120 mg/kg) > N-MCS(10,400 mg/kg) > W&D-MCS(5,080 mg/kg) > B-MCS(2,220 mg/kg) 순으로 나타났다. 내산성 실험결과 Birm에 함유된 망간이 산성조건에서 가장 적은 용출분율(% 기준)을 보였다. 3가 비소산화 결과, B-MCS의 경우 반응용액의 pH가 낮을수록 산화율이 지속적으로 증가하였지만, N-MCS와 Birm의 경우는 이와는 달리 pH 6 부근에서 산화율이 최소가 되며 강산성 및 강알칼리 영역에서는 산화율이 증가하는 것으로 나타났다. N-MCS와 Birm의 경우에는 산화망간 외에 상당량의 산화알루미늄을 함유하고 있어서 As(III) 산화와 동시에 망간산화물의 환원에 의해서 생성되는 Mn²⁺가 산화망간 및 산화알루미늄 두 반응점으로 경쟁흡착이 되기 때문에 기인한 것으로 여겨진다.

주제어 : 비소, 망간코팅사, 산화, 내산성

*Corresponding author : yychang@kw.ac.kr

원고접수일 : 2008. 3. 4 게재승인일 : 2008. 3. 18

질의 및 토의 : 2008. 6. 30 까지

1. 서 론

일반적으로 비소오염은 광산개발 후 방치된 휴·폐 금속광산 뿐 아니라, 비소함유 농약, 화학작용제, 비료, 정유제품과 그리고 토양매립 폐기물 등과 같은 인위적인 요인과 기반암과 토양 및 미생물의 활동에 의한 자연적인 요인으로서 발생한다(김은이 등, 2005), (박용하 등, 1996).

자연 환경상에서 무기비소는 3가인 As(III)와 5가인 As(V)로 존재하는 것으로 알려져 있다(Masscheleyn et al., 1991). As(V)는 산화조건이 지배적인 환경 하에서 pH에 따라 $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ 및 AsO_4^{3-} 등과 같은 oxyanions 형태로 존재한다(Viraraghavan et al., 1999). 반면 환원조건에서는 As(V)에 비해 상대적으로 독성이 큰 As(III)가 열역학적으로 안정하게 존재하며 pH에 따라 $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, 및 $HAsO_3^{2-}$ 등으로 존재한다(Ghosh and Yuan, 1987).

비소로 오염된 토양 및 지하수를 복원하기 위한 기술로는 공침 및 침전, 이온교환, 활성알루미늄에 의한 흡착, 역삼투 여과, 멤브레인 여과, 전기투석 등이 있다(Christophe et al., 2002). 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(Frank and Clifford, 1986). 따라서 이러한 As(III) 처리효율의 단점을 개선하기 위해서는 As(III)를 As(V)로 산화시키는 사전 산화단계를 첨가 하여야 한다. As(III)는 O_2 , 염소, $KMnO_4$, H_2O_2 , 펜톤 산화, TiO_2 광촉매반응 및 O_3 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 보완하기위해 망간을 코팅시킨 여과체를 사용한 As(III)산화와 관련된 여러 연구가 수행되어졌다. 정재현 등(2006)는 소성방법으로 제조한 망간코팅사(B-MCS)를 사용하여 As(III)의 산화실험을 실시하였으며, 그 결과 낮은 pH의 범위에서는 90% 이상의 높은 산화효율을 나타내었다. 또한 장윤영 등(2007)는 기존의 소성방법을 사용한 망간코팅사와 접촉건조방법을 사용한 망간코팅사(W&D-MCS)의 비교실험 결과 As(III)의 산화분해 양상이 비슷하게 나타남을 확인할 수 있었다.

따라서 본 연구의 목적은 실험실에서 제조방법을 달리 하여 제조한 망간코팅사의 비소산화효율 평가를 위해 현재 정수장에서 급속여과지에서 망간이 자연적으로 코팅된 망간코팅사(N-MCS)와 Fe 및 Mn제거를 위해 상업적 목적으로 개발된 망간사(Birm)와 비교하였으며 비소산화능의 차이를 각 망간코팅사들의 물리화학적 특성과 관련하여 규명하고자 하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 재료

As(III) 산화실험에 사용한 망간코팅사(MCS)의 종류는 실험실에서 고온가열처리에 의하여 제조한 B-MCS, 접촉/건조(wetting and dry) 방법으로 제조한 W&D-MCS, 정수처리장에서 수 처리 과정에서 자연발생적으로 생성된 N-MCS, 그리고 Fe 및 Mn제거를 위해 상업적 목적으로 개발된 Birm을 사용하였다.

B-MCS와 W&D-MCS 제조를 위해 사용한 모래 지지체는 주문진 여과사를 사용하였다. 먼저 일정한 입경범위의 모래를 사용하기 위하여 표준 입도분리체를 사용하여 1.2~0.8 mm 범위로 분류하고 모래표면의 불순물을 제거하기 위해 0.1 N HCl 용액으로 모래를 1차 세척한 후 지지체로 사용하였다.

B-MCS는 두 단계의 제조과정을 거쳐서 제조하게 되는데 그 구체적인 과정은 다음과 같다. 먼저 일차코팅단계로서 지지체로 사용한 주문진사와 시약급 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei chemical Co.)를 사용하여 제조한 망간 용액을 1.2 kg/L로 진공 회전 증발기(Eyela Co.)에 함께 넣고 NaOH 용액을 사용하여 슬러리의 pH를 7~8 사이로 조정하였다. 진공회전 증발기를 60~70°C 이하의 일정온도 및 감압조건에서 일정한 교반속도(30 rpm)로 회전시켜 2가 망간 용액 및 모래가 함유된 슬러리로부터 수분이 90% 이상 증발될 때까지 가열시켜서 슬러리 중 망간의 농축 및 산화에 따른 모래표면으로의 산화망간의 부착이 쉽게 일어날 수 있도록 유도하였다. 두 번째 단계는 수분 증발이 이루어진 슬러리를 150°C로 유지된 가열로에 넣고 가열시켜 모래표면에 대한 산화망간의 코팅이 완전히 유도되는 이차코팅반응 단계이다. 가열이 진행된 후, 초순수를 사용하여 B-MCS를 반복하여 세척하고 다시 105°C에서 2시간 건조한 후 보관용기에 보관하여 As(III) 산화 실험에 사용하였다.

W&D-MCS 제조를 위해 고농도의 망간코팅용액과 주문진사 담체를 혼합하여 1시간동안 방치시킨 후 여과방법

에 의해 망간용액과 담체를 분리하고, 망간용액으로 젖어 있는 주문진사를 150°C에서 단순 건조시키는 접촉/건조(wetting and dry) 방법이다. 역시 가열이 진행된 후, 초순수를 사용하여 W&D-MCS를 반복하여 세척하고 다시 105°C에서 2시간 건조한 후 보관용기에 보관하여 As(III) 산화실험에 사용하였다.

정수처리장 MCS(N-MCS)는 국내 G정수장의 급속여과지에서 6개월 이상의 기간 동안 망간이 점차적으로 코팅된 것으로 대부분의 입경크기는 12-14 mesh이며, 망간 코팅량은 10,400 mg/kg으로 나타났다. 정수처리장 망간사는 초순수를 사용하여 세척 후 105°C에서 24시간 건조 후 실험에 사용하였다.

Birm은 Burgess Iron Removal Media의 약자로써, 철과 망간을 제거하기 위한 여과담체로 사용되고 있다. 이 담체는 Alumina silicate에 MnO₂가 함유된 것으로 알려져 있다. 색깔은 짙은 회색을 띄며 입경크기는 9-35 mesh이다. 용적밀도는 213-242 kg/m³이며 비중은 2.0 g/mL이다. 유효경은 0.59 mm이고 균등계수는 1.96이다.

2.2. 분석방법

각 MCS들의 Mn 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양 중금속 용출법을 사용하여 MCS로부터 Mn을 용출한 후 유도분극플라즈마흡광광도계(ICP-AES)를 사용하여 측정하였다. 그리고 각 MCS에 망간산화물의 결정구조를 분석하여 비소제거효율과의 상관성을 규명하고자 X선 회절장치(Powder X-Ray Diffractometer, PXRD, model D5005, Bruker)를 이용하여 분석하였으며, 비표면적 측정은 BET(Micro Meritics, ASAP2010)로 실시하였다.

2.3. 내산성실험

실험에 사용한 각 MCS의 내산성을 평가하기 위해 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 초순수를 pH 2로 고정된 후 200 mL를 플라스크에 넣고 MCS 1.0 g을 주입하여 일정시간(1, 3, 6, 12, 24 hr)만큼 교반시키면서 용출실험을 실시하였다.

2.4. As(III)산화실험

각 MCS의 As(III)에 대한 산화력을 비교하기 위해 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 이온세기(0.01 M NaNO₃)를

조절한 45 mL 비소 오염수를 초기 pH를 각각 3, 3.5, 4.5, 6.5, 8.5, 10.5로 변화시킨 후 MCS 0.5 g을 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전 혼합조건에서 10시간 동안 산화반응을 진행하였다.

2.5. As(V) pH별 흡착실험

MCS의 As(V)에 대한 흡착력을 비교하기 위해 As(V) 표준시약()과 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 제조한 10 mg As(V)/L농도의 인공비소오염수를 대상으로 50 mL polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 45 mL 비소 오염수를 초기 pH를 각각 3, 3.5, 4.5, 6.5, 8.5, 10.5로 변화시킨 후 MCS 0.5 g을 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 10시간 동안 산화반응을 진행하였다.

2.6. As(III) pH별 산화반응속도실험

이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 10 mg As(III)/L를 pH 3.0과 8.5로 고정시킨 후 45 mL를 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 주입 후 MCS 0.5 g을 주입하여 일정시간만큼 교반시키면서 kinetic 실험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 각 망간코팅사의 특성

Table 1에는 각각의 망간코팅사의 물성을 비교하여 나타내었다. 각 망간사내의 망간함유량은 Birm이 63,120 mg/kg으로 가장 많았으며, N-MCS는 10,400 mg/kg, W&D-MCS는 5,080 mg/kg 그리고 B-MCS는 2,220 mg/kg으로 코팅되어 있음을 알 수 있었다. BET를 이용한 비표면적 분석에서는 W&D-MCS가 가장 높은 값을 가졌으며, Birm, B-MCS, N-MCS 순으로 나타났다. 담체에 코팅된 중금속의 광물종을 확인하기 위해 각 시료를 원 상태로 XRD 분석을 한 결과 담체를 구성하고 있는 SiO₂의 강한 피크로 인하여 코팅된 중금속의 광물 종을 정확히 분석하는데 방해 작용을 하였다. 따라서 코팅된 광물 종의 명확한 분석을 위해 각 MCS 표면부분을 긁어서 떨어져 나오는 분말을 분석하였다. XRD 분석을 통하여 코팅된 중금속의 광물 종을 확인한 결과 B-MCS와 W&D-MCS의 경우 γ 와 β 형태의 망간산화물(MnO₂)이 공존하였으며, N-MCS의 경우 대부분의 망간산화물이 β -MnO₂ 형태로 존재하는 것으로 나타났다. N-MCS는 국내 G정수장

Table 1. Physicochemical characteristics of each MCS

	B-MCS	W&D-MCS	N-MCS	Birm
Mn contents (mg/kg)	2,220	5,080	10,400	63,120
Al contents (mg/kg)	-	-	19,480	10,300
Surface area (m ² /g)	0.74	10.76	0.09	3.78

Table 2. Dissolved Mn concentration (mg/L) from each MCS with variation of time at pH 2

size \ time	B-MCS	W&D-MCS	N-MCS	Birm
1 hr	1.09	1.10	0.98	0.97
3 hr	1.22	1.34	1.68	1.40
6 hr	1.39	1.67	2.67	1.82
12 hr	1.56	1.97	4.02	2.41
24 hr	1.82	2.33	6.74	3.29

의 급속여과지에서 6개월 이상의 수 처리 과정에서 용존 망간(Mn²⁺)이 산화망간이 코팅된 담체 및 용존산소와의 접촉과정에서 점차적으로 산화되어 부가적으로 산화망간이 담체표면에 부착이 됨으로서 만들어진 것이다. 이러한 N-MCS의 생성과정과 달리 B-MCS 및 W&D-MCS는 용존 망간용액을 담체인 모래와 접촉시킨 후 고온조건을 가함으로서 산화망간이 주문진사 표면에 코팅이 되게 한 것이다. Birm의 경우에는 표면부분을 끊어서 떨어져 나온 분말에 Ca함량이 37,255 mg/kg으로 높게 나타났다. XRD 분석을 하였을 때에 강한 CaCO₃ 형태의 피크가 나타났으며 이로 인해 산화망간의 광물종 분석은 어려웠다.

3.2. 내산성실험

각각의 망간코팅사의 안정성을 비교하기 위하여 pH를 2로 조절한 증류수를 사용하여 시간변화에 따른 망간의 용출량을 조사한 결과 Table 2 및 Fig. 1에서와 같이 나타났다. Table 2는 시간변화에 따른 용출된 망간의 용액상의 농도를 나타낸 것이며 Fig. 1은 용출된 망간농도를 각 망간사에 코팅된 망간의 퍼센트 비로 계산하여 도시한 것이다. 시간에 따라 용출된 망간농도는 N-MCS가 가장 높았으며 Birm, W&D-MCS, B-MCS 순으로 나타났다. 이러한 실험결과를 통해 고온조건에서 망간용액을 담체인 모래와 접촉시켜 제조한 B-MCS 및 W&D-MCS와 달리 실온상태에서 용존망간(Mn²⁺)이 용존산소와의 반응 혹은 기준에 생성된 담체표면의 산화망간에 의해 산화되어 부가적으로 담체표면에 산화망간이 코팅된 N-MCS는 안정성이 약한 것을 알 수 있었다. Birm의 경우 망간함량은 가장 높았지만 용출 퍼센트 비는 가장 낮은 것으로 나타났다. 이는 Birm에 코팅된 망간이 아주 안정하게 결합되

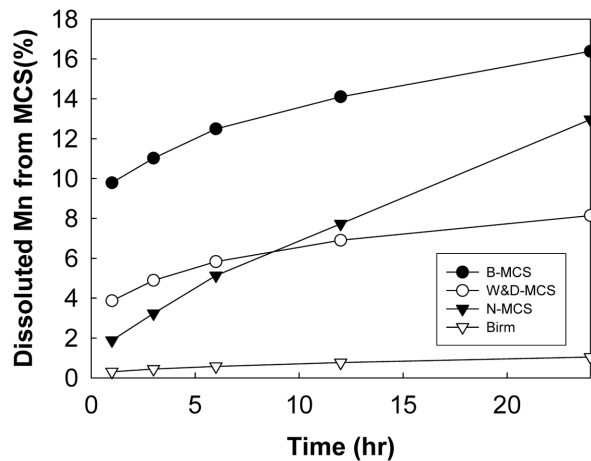


Fig. 1. Percent dissolution of Mn from each MCS with variation of time at pH 2.

어 있음을 제시하는 것이다. pH를 3으로 조절한 증류수를 사용하여 시간변화에 따른 망간의 용출량을 조사한 결과 Table 3 및 Fig. 2에서와 같이 나타났다. N-MCS의 경우 pH 2의 경우와 큰 차이가 없었지만 Birm은 pH 2에서 보다 그 용출량이 아주 낮아지는 것을 알 수 있었다. pH 3에서도 Birm은 소성방법으로 제조한 B-MCS보다 훨씬 더 강한 안정성을 갖는 것으로 나타났다. Fig. 3은 N-MCS와 Birm을 사용하여 pH 변화에 따른 망간용출량을 1시간 및 3시간에서 용액 중 망간농도를 측정 후 망간사에 코팅된 망간의 퍼센트 비로 계산하여 도시한 것이다. 용출실험을 실시한 모든 pH 범위에서 용출시간이 늘어남에 따라 망간의 용출 분율이 증가하였으며 pH에 크게 의존하는 것을 알 수 있었다. 즉 pH가 증가함에 따라 거의 선형적으로 용출분율이 감소하여 나타났다. 이러

Table 3. Dissolved Mn concentration (mg/L) from each MCS with variation of time at pH 3

time \ type	B-MCS	W&D-MCS	N-MCS	Birm
1 hr	0.98	0.89	1.05	0.29
3 hr	1.13	1.18	1.60	0.57
6 hr	1.25	1.44	2.27	0.86
12 hr	1.43	1.77	4.37	1.12
24 hr	1.59	2.11	4.21	1.49

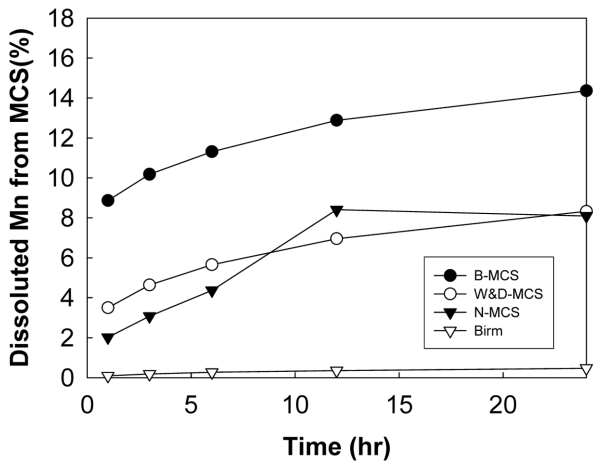


Fig. 2. Percent dissolution of Mn from each MCS with variation of time at pH 3.

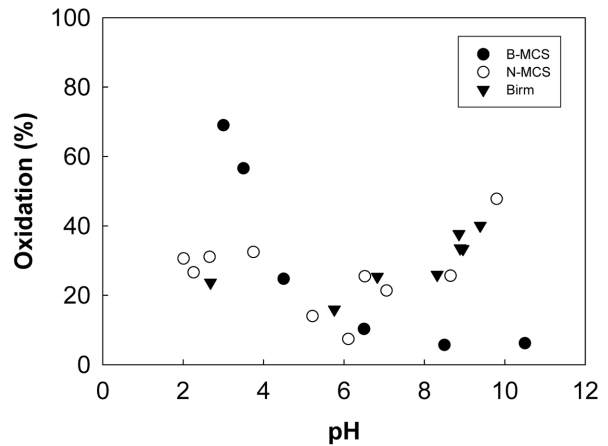


Fig. 4. Percent oxidation of As(III) with each MCS with variation of pH. (As(III) = 10 mg/L, Ionic Strength = 0.01 M NaNO₃).

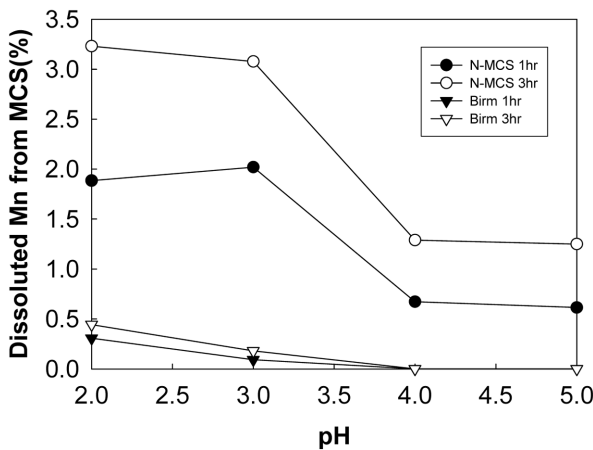


Fig. 3. Percent dissolution of Mn from each MCS with variation of pH.

한 결과는 처리대상 폐수의 pH에 따라 MCS의 안정성이 크게 좌우되는 것을 나타내는 것이다.

3.3. MCS에 의한 As(III) 산화

Fig. 4는 B-MCS, N-MCS 그리고 Birm의 pH별 As(III)에 대한 산화율을 비교하였다. 10시간동안 회분식 산

화실험을 한 결과 B-MCS의 경우 pH가 3일 때 As(III)에 대한 산화율이 약 70%로서 가장 큰 산화효율을 보였으며 pH가 6.5가 될 때까지 산화율이 급격히 감소하였으며 중성 pH이후에는 산화율의 감소가 둔화되어 나타났다. 이러한 결과는 Moore 등이 birnessite(δ -MnO₂)를 이용한 As(III)의 산화에 있어서 pH가 감소할수록 As(III)에 대한 산화반응속도가 증가하는 것과 유사하였다(Oscarson et al., 1981). Driehaus (1995) 등은 δ -MnO₂에 의한 As(III) 산화에서 전자전달 과정이 율속단계가 되면 반응용액의 pH가 감소할수록 반응속도상수가 증가한다고 보고하였다. 그런데 N-MCS와 Birm의 경우에는 pH 변화에 따른 As(III) 산화율 경향은 B-MCS와는 달리 나타났다. N-MCS의 경우, pH 2-4의 산성영역에서는 As(III) 산화율이 약 30% 정도가 되었다. N-MCS는 B-MCS에 비해 5배 가량 많은 산화망간이 코팅되었지만 산성영역에서의 As(III) 산화율은 B-MCS에 비해 크게 떨어졌다. 그런데 pH 6까지는 산화율이 계속 감소하다가 그 이후의 pH에서는 As(III) 산화율이 오히려 증가하였다. Birm의 경우에도 N-MCS에서와 비슷한 경향이 나타났다. 전반적으로 N-MCS와 Birm은 중성 이후의 pH 영역에서는 B-MCS

에 비해 매우 큰 As(III) 산화율을 보였다. N-MCS와 Birm의 경우 중성 pH영역에서 가장 낮은 As(III) 산화율을 보이는 것은 B-MCS와는 달리 이들 두 매질들에 함유된 알루미늄에 의한 것으로 판단된다. As(III)가 산화될 때 MCS 표면으로부터 가용성 Mn^{2+} 가 생성되는 것은 잘 알려져 있다(정재현 외, 2006). 반응용액의 pH가 낮을 때에는 MCS 표면에서 유리된 Mn^{2+} 는 용액상에 존재하지만 pH가 높아질수록 유리된 Mn^{2+} 가 MCS 표면의 산화망간의 반응점으로 흡착이 되는 것으로 여겨진다. Tiwari et al.(2007)은 제조방법을 달리하여 얻어진 세 종류의 MCS에 의한 pH 변화에 따른 용존망간(Mn^{2+})의 제거에서 용액의 pH가 증가함에 따라 Mn^{2+} 의 제거율이 모두 증가하였으며 중성 pH 이후에는 거의 완전한 제거율을 보고하였다. 따라서 본 연구에서 사용한 모든 MCS의 경우에도 용액의 pH가 증가함에 따라 Mn^{2+} 의 제거율이 증가하게 되며 이로 인해 As(III)의 산화반응에 관여하는 산화망간의 반응점이 감소함으로써 pH 증가에 따라 As(III) 산화율이 감소할 것으로 예상되었지만 N-MCS와 Birm은 다른 경향을 보였다. 이것은 N-MCS와 Birm의 경우에는 산화망간외에 상당량의 산화알루미늄을 함유하고 있어서 망간산화물의 환원에 의해서 생성되는 Mn^{2+} 가 산화망간 및 산화알루미늄 두 반응점으로 경쟁흡착이 되기 때문에 As(III) 산화반응에 관여하는 MCS 반응점의 소모가 상대적으로 적은 것에 기인하여 이들 두 매질에서는 pH가 높아질수록 As(III) 산화능이 다소 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 5와 6은 B-MCS, N-MCS 그리고 Birm을 사용하여 각각 초기 pH 3과 8.5에서 반응시간 경과에 따른 As(III) 산화율을 비교 도시한 결과이다. Fig. 5에서는 B-MCS의 산화속도가 가장 빠른 것으로 나타났다. 하지만 pH 8.5의 경우에는 B-MCS에 의한 As(III)의 산화는 거의 일어나지 않는 것으로 나타났으며 Birm과 N-MCS의 경우에는 pH에 상관없이 일정한 산화속도를 나타내었다.

3.4. MCS에 의한 As(V)흡착

Fig. 7은 pH 변화에 따른 N-MCS와 Birm에 의한 As(V)의 흡착경향을 나타낸다. 실험결과 N-MCS와 Birm 모두 pH가 낮을수록 점차 흡착분율이 증가하였으며 pH 2.5 부근에서 N-MCS에 의한 As(V) 흡착율은 90%로서 최대값을 보였다. pH가 더욱 낮아짐에 따라 As(V) 흡착율은 오히려 감소하여 나타났다. 이러한 현상은 MCS 표면과 용존 비소의 화학종 분포가 pH 변화에 따라 다르게 나타나는 것에 기인한 효과로 여겨진다. MCS 표면에서 As(V)를 흡착할 수 있는 반응점은, 일반적으로 금속(수)산

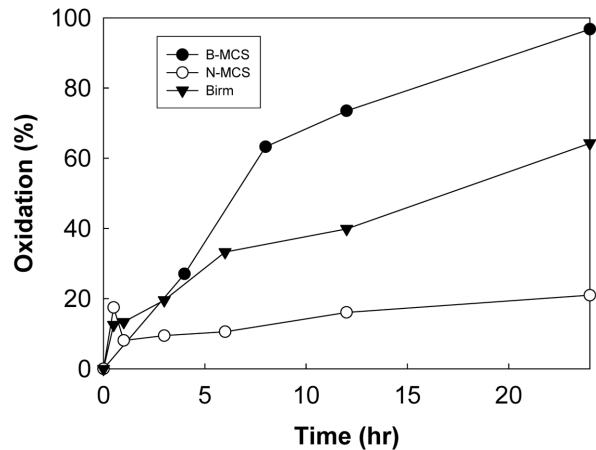


Fig. 5. Percent oxidation of As(III) with each MCS with variation of time at pH 3. (As(III) = 10 mg/L, Ionic Strength = 0.01 M NaNO₃).

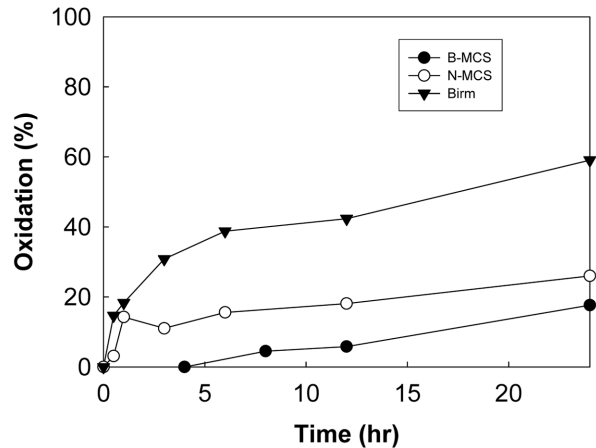


Fig. 6. Percent oxidation of As(III) with each MCS with variation of time at pH 8.5. (As(III) = 10 mg/L, Ionic Strength = 0.01 M NaNO₃).

화물에서 표현되는 비와 마찬가지로, 표면이 용액과 접촉하고 있는 계면의 표면 수산화기(S-OH)로 나타낼 수 있다. 이러한 반응점은 pH가 낮아질수록 protonation(S-OH₂⁺) 되고 pH가 증가할수록 deprotonation(S-O⁻)된다. 그리고 액상에 존재하는 As(V)는 pH에 따라 H₃AsO₄, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ 및 AsO₄³⁻ 등과 같은 oxyanions 형태로 존재한다. pH 4에서 pH 10 사이에서는 대부분의 As(V)는 H₂AsO₄⁻ 및 HAsO₄²⁻의 음이온형 화학종으로 존재하여서 pH가 증가할수록 MCS 표면의 증가되는 S-O 분율에 의한 정전기적인 반발력의 증가로 인해 표면으로의 접근이 어려워지므로 흡착능이 감소하게 된다. 이러한 현상으로 인해 금속(수)산화물 표면에 대한 As(V)의 흡착은 일반적으로 음이온형 흡착형태를 따라서 이루는

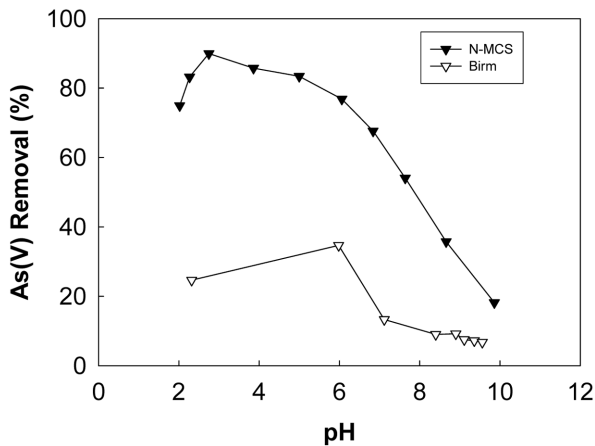


Fig. 7. Percent removal of As(V) with each MCS with variation of pH. (As(V) = 10 mg/L, Ionic Strength = 0.01 M NaNO₃).

것으로 알려져 있다. 한편 pH 2.5 부근에서 최대 흡착율을 보이고 이보다 낮은 pH에서 As(V)의 흡착율이 오히려 감소하는 것은 MCS 표면과 용액 상에 존재하는 As(V) 화학종 모두 protonation이 진행됨에 따른 정전기적인 반발력에 의한 것으로 여겨진다. 이러한 경향은 Birm에 의한 As(V) 제거에서도 관측되었다. Birm에 비해 N-MCS의 망간함유량은 겨우 1/6 가량이지만 As(V) 제거능은 모든 pH 영역에서 높게 나타났다. 즉 망간의 함량이 큰 Birm이 오히려 N-MCS 보다 As(V) 흡착능이 적게 나타났다. 이러한 현상은 As(V)의 흡착이 담체표면의 코팅된 망간의 광물 종의 종류 및 산화망간외의 다른 금속(수)산화물의 함유량에 의해 좌우된 것으로 판단된다. N-MCS 및 Birm의 경우, B-MCS 및 W&D-MCS와 달리 망간이외에 Al을 함유하고 있는 것으로 산분해 실험결과 확인되었다. 즉 N-MCS의 경우 19,480 mg/kg, Birm의 경우 10,300 mg/kg의 Al을 함유하고 있다.

4. 결 론

실험실에서 제조한 MCS의 물리·화학적 특성과 3가 비소의 산화특성을 정수장급속여과지에서 자연적으로 코팅된 N-MCS와 Fe 및 Mn제거를 위해 제조된 Birm과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 각각의 MCS들의 망간함유량을 EPA 3050B로 분석한 결과 Birm이 가장 많은 양을 함유하고 있으며, N-MCS, W&D-MCS, B-MCS 순으로 나타났다. 그리고 각각의 MCS들에 망간량에 대한 망간용출량을 비교한 결과 Birm에서 망간이 가장 안정적으로 결합하고 있는 것으로 나타났다.

2) pH에 따른 As(III)산화 실험 결과 B-MCS와는 다르게 N-MCS와 Birm의 경우 pH가 감소함에 따라 산화율이 감소하다가 다시 증가하는 것으로 나타났다. 이것은 이들 두 매질이 다량으로 갖고 있는 산화알루미늄에 의한 용존 Mn²⁺ 제거효과에 기인한 것으로 사료된다.

3) B-MCS의 경우 pH에 따라 산화속도가 크게 영향을 받았지만, N-MCS와 Birm은 상대적으로 pH에 큰 영향을 받지 않았다.

4) Birm과 N-MCS의 경우 총 비소제거에 있어서 B-MCS나 W&D-MCS보다 큰 효율을 보여주었으며, 비소흡착으로 인하여 일반적으로 나타나는 pH에 따른 망간산화물에 의한 As(III)의 산화경향과는 다른 경향을 나타내었다.

5) Birm과 N-MCS의 비소산화 및 제거경향을 통해 이들 매질들은 3가 비소 산화와 5가 비소 흡착을 할 수 있는 반응성 매질임을 알 수 있었다.

사 사

본 연구는 환경부의 “토양지하수복원관리 환경기술교육 혁신지원사업단”의 지원을 받은 과제입니다.

참 고 문 헌

- 김광섭, 김병권, 홍순철, 장윤영, 양재규, 2006, 금속산화물 함유 흡착제들의 독성 비소 제거능 비교, 2006년 대한환경공학회 추계학술연구발표회, 강릉대학교, p. 631-637.
- 김은이, 강완협, 박주양, 2005, 폐광산 비소오염의 특성 및 고품화안정화, 한국폐기물학회지, **22**(4), 363-371.
- 박용하, 윤정호, 이승희, 김강석, 1996, 토양오염지표에 의한 국내 토양의 중금속과 비소 오염도 및 향후 전망, 한국토양환경학회지, **1**(1), 55-65.
- 장윤영, 김병권, 홍순철, 서은옥, 양재규, 2007, 소성 및 접촉건조 방식에 의해 제조된 망간코팅사의 물리화학적 특성 비교, 대한환경공학회지, **29**(11), 1207-1212.
- 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, 2006, MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리적용, 대한환경공학회지, **28**(1), 54-60.
- Christophe, T., Laurent, C., Dirk, B., and Alain, M., 2002, Arsenic(III) oxidation by birnesite and precipitation of manganese(II) arsenate, *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 493-500.
- Driehaus, W., Seith, R., and Jekel, M., 1995, Oxidation of arsenite(III) with manganese oxides in water treatment, *Wat. Res.*, **29**, 297-305.
- Frank, P. and Clifford, D., 1986, Arsenic(III) oxidation and removal from drinking water, *US-EPA*, **600/S2-86/O21**, Wash-

ington DC.

Ghosh, M.M. and Yuan, J.R., 1987, Adsorption of arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides, *Environmental progress*, **6**(3), 150-157.

Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., and Patrick, W.H. Jr., 1991, Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414-1419.

Oscarson, D.W., Huang, P.M., and Liaw, W.K., 1981, Role of

manganese in the oxidation of arsenic by freshwater lake sediments, *clays clay Miner*, **29**, 219-225.

Tiwari, D., Yu, M.R., Kim, M.N., Lee, S.M., Kwon, O.H., Choi, K.M., Lim, G.J., and Yang, J.K., 2007, Potential application of manganese coated sand in the removal of Mn(II) from aqueous solutions, *Wat. Sci. Tech.*, **56**(7), 153-160.

Viraraghavan, T., Subramanian, K.S., and Aruldoss, J.A., 1999, Arsenic in drinking water-problems and solutions, *Wat. Sci. Tech.*, **40**(2), 69-76.