

산화철 및 산화망간이 동시에 코팅된 모래 매질을 이용한 비소오염 제거특성 연구

Removal Characteristic of Arsenic by Sand Media Coated with both Iron-oxide and Manganese-oxide

김병권 · 민상윤 · 장윤영 · 양재규 †,*

Byeong-Kwon Kim · Sang-Yoon Min · Yoon-Young Chang · Jae-Kyu Yang †,*

광운대학교 환경공학과 · *광운대학교 교양학부

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University · *Division of General Education, Kwangwoon University

(2009년 5월 20일 접수, 2009년 6월 30일 채택)

ABSTRACT : In this study, iron and manganese coated sand (IMCS) was prepared by mixing Joomoonjin sand with solutions having different molar ratio of manganese (Mn^{2+}) and iron (Fe^{3+}). Mineral type of IMCS was analyzed by X-ray diffraction spectroscopy. Removal efficiency of arsenic through As(III) oxidation and As(V) adsorption by IMCS having different ratio of Mn/Fe was evaluated. The coated amount of total Mn and Fe on all IMCS samples was less than that on sand coated with iron-oxide alone (ICS) or manganese-oxide alone (MCS). The mineral type of the manganese oxide on MCS and iron oxides on ICS were identified as γ - MnO_2 and mixture of goethite and magnetite, respectively. The same mineral type was appeared on IMCS. Removed amount As(V) by IMCS was greatly affected by the content of Fe rather than by the content of Mn. Adsorption of As(V) by IMCS was little affected by the presence of monovalent and divalent electrolytes. However a greatly reduced As(V) adsorption was observed in the presence of trivalent electrolyte such as PO_4^{3-} . As(III) oxidation efficiency by MCS in the presence of NaCl or $NaNO_3$ was two times greater than that in the presence of PO_4^{3-} . Meanwhile a greater As(III) oxidation efficiency was observed by IMCS in the presence of PO_4^{3-} . This was explained by the competitive adsorption between phosphate and arsenate on the surface of IMCS.

Key words : Mn Coated Sand, Fe Coated Sand, Mn-Fe Coated Sand, Adsorption, Oxidation, Arsenic

요약 : 본 연구에서는 여러 몰비의 망간과 철을 함유한 용액을 사용하여 담체인 모래 표면에 이들 산화물들이 동시에 코팅된 산화철 및 산화망간 코팅사(IMCS)를 제조하였으며, X-선 회절분석을 통하여 제조한 IMCS 표면의 광물종 규명과 이들에 의한 As(III) 산화 및 As(V) 흡착능을 평가하였다. 망간과 철을 동시에 코팅한 IMCS들에서의 철 및 망간의 총량은 단일금속용액으로 코팅시킨 담체(ICS 혹은 MCS)에 비하여 감소하였지만 코팅된 철산화물은 goethite와 magnetite의 혼합물 그리고 망간산화물은 γ - MnO_2 로서 매우 유사하였다. IMCS에 의한 As(V) 흡착량은 코팅된 망간보다는 철 함량에 의해 크게 영향을 받았다. 그리고 IMCS에 의한 As(V) 흡착량은 1가 및 2가 이온들로 이루어진 이온세기 화학종으로 이온세기를 고정하였을 때에는 큰 영향을 받지 않았으나 PO_4^{3-} 와 같은 3가 화학종을 사용한 경우에는 크게 억제되었다. 망간만 코팅시켜 얻은 MCS의 경우, NaCl 및 $NaNO_3$ 와 같은 1가 이온세기 화학종이 존재하는 경우는 PO_4^{3-} 와 같은 3가 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 2배 이상의 산화효율을 나타내었다. 이에 반해 망간과 철이 함께 코팅된 7:3, 5:5, 3:7 몰비의 경우에는 PO_4^{3-} 를 이온세기 화학종으로 사용한 경우가 다른 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 오히려 As(III) 산화력이 높게 나타났는데 이것은 PO_4^{3-} 가 As(V)와 IMCS 표면에 대한 경쟁흡착을 함에 따른 결과로 나타났다.

주제어 : 망간코팅사, 철코팅사, 망간-철코팅사, 흡착, 산화, 비소

1. 서론

토양 및 지하수에서의 비소의 오염은 기반암과 토양 및 미생물의 활동에 의한 자연적인 요인과 광산개발이 종료된 후 사후 관리 없이 방치된 후·폐 금속광산과 더불어 비소 함유 농약, 화학작용제, 비료, 정유제품과 그리고

토양매립 폐기물 등과 같은 인위적인 요인에 의해서 발생한다.^{1, 2)}

우리나라에서 발생하는 인위적인 비소오염은 주로 후·폐광산 지역으로부터 비롯되는데, 광산 활동으로 인하여 발생하는 산성광산폐수와 주변 산이나 계곡에 투기 또는 매립하여 방치해 두고 있는 광산 폐석 및 광미 등이 있다.

† Corresponding author : E-mail : jkyang@kw.ac.kr Tel : 02-940-5769 Fax : 02-917-5769

그러나 강우 또는 광미 댐의 일부 붕괴 등으로 인하여 광산지역에 존재하는 많은 중금속과 유해물질이 침출되고 있으며, 대기오염 등의 심화로 인해 산성강우의 영향으로 폐광산 지역의 중금속 침출은 더욱 가속화되고 있는 실정이다.³⁾ 전국에는 폐광된 금속광산이 1,000여개 정도가 산재되어 있으며, 환경부의 현황조사에서도 127개 광산이 폐광 이후 적절한 환경복원 시설이 미비하여 지반침하 및 갱내수 유출로 인한 광해피해가 발생되고 있으며, 303개 소는 광산인근 하부 수계 및 토양에 환경오염의 가능성이 있는 것으로 보고되었다.⁴⁾

비소로 오염된 토양 및 지하수를 복원하기 위한 기술로는 공침 및 침전, 이온교환, 활성알루미나에 의한 흡착, 역삼투 여과, 멤브레인 여과, 전기투석 등이 있다.⁵⁾ 그러나 이러한 기술들은 막힘 현상, 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. 비소는 환경 특성에 따라 다양한 형태의 산화상태(+5, +3, 0 그리고 -3)를 가지며 자연 환경 상에서 무기비소는 대개 arsenite(As(III)) 및 arsenate (As(V))로 존재하며 용존 As(III) 및 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다.⁶⁾

환원조건에서의 As(III)는 전하를 띄지 않아 토양 표면 등에 흡착되지 않고 자연수내에서 이동성이 As(V)보다 높아 수질처리과정에서 제거가 어렵다. 또한 As(III)가 As(V)보다 60배 이상 독성이 높다. 따라서 이러한 As(III) 처리효율의 단점을 개선하기 위해서는 As(III)를 As(V)로 산화시키는 사전 산화단계가 필요하다. As(III)는 O₂, Cl₂, KMnO₄, H₂O₂, 펜톤산화, 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 방안으로서, As(III)를 산화시키기 위한 여과재질로 산화망간코팅사(MCS)와 As(V)를 흡착제거하기 위한 여과재질인 산화철코팅사(ICS)에 대한 제조특성 연구와 개별적으로 코팅된 이들 매질들을 이용한 비소제거 성능 연구가 진행되어왔다.^{7, 8)} 그리고 MCS와 ICS를 단일 여과시스템 내에 동시에 사용하여 As(III) 및 As(V)를 동시에 처리할 수 있는 단일 여과시스템 개발에 관한 연구도 진행되었었다.⁹⁾ 이러한 기존의 방법들에 의해 제조된 매질들은 ICS와 MCS를 따로 제조하여야 함에 따른 제조공정의 번거로움과 이

들을 분리 충전함에 따른 충전과정의 정밀성이 문제가 되고 있어 이에 대한 대안이 제기되어왔다.

따라서 본 연구에서는 기존에 연구되었던 MCS와 ICS의 2단층 여과시스템에 대하여 담체 제조에 있어서 경제적이고, 비소처리 시스템구성에 있어서 하나의 여과시스템으로 간소화 하기 위하여 철과 망간을 모래에 동시코팅시킨 산화망간철코팅사(IMCS)를 제조하여 As(III)의 산화공정과 As(V) 흡착공정을 동시에 수행할 수 있는 담체로서 활용될 수 있는지를 기존의 MCS와 ICS의 비소처리 효율과 비교하였다.

2. 실험 방법

2.1. 담체

실험에 사용된 금속코팅사의 제조는 먼저 시약급 FeCl₃ · 6H₂O (Shinyo pure chemicals Co.)와 Mn(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei chemical Co.)를 사용하여 Mn : Fe 비율(mole ratio)을 총합을 0.1 M로 하여 두 금속의 비율을 10:0, 7:3, 5:5, 3:7, 0:10으로 조절하여 초순수 (Milli-Q)를 사용하여 제조한 Mn-Fe 혼합용액을 6 N NaOH용액으로 pH 7로 조절한 후 80 g의 모래가 담겨진 진공 회전 증발기 (Eyela Co.)에 주입하고, 반응 온도 70℃조건에서 일정한 회전교반속도로 혼합하면서 혼합시료중의 수분이 증발되어 시료가 건조될 때까지(약 15분 소요)코팅반응을 진행하였다. 일차코팅반응이 완료된 건조시료를 다시 일정한 온도로 유지된 Dry Oven에 넣고 이차코팅반응을 진행한 후, 초순수를 사용하여 IMCS를 반복하여 세척하고 다시 105℃에서 2시간 건조한 후 보관용기에 보관하여 사용하였다. 코팅담체로는 입경이 0.5~1.0 mm 범위의 주문진 규사를 세척하여 사용하였다.

모든 실험용액의 pH 조정은 HNO₃와 NaOH 용액을 사용하여 실시하였으며, Orion사의 pH meter (model 720A)를 사용하여 측정하였다.

2.2. 물성분석

코팅에 사용된 용액의 Mn과 Fe 몰비에 따른 비소산화 및 제거 효율의 원인을 규명하기 위하여 몰비별로 제조한 IMCS의 표면특성과 결합구조 등을 분석하였다.

IMCS의 담체표면에 코팅물질의 표면특성을 측정하고자 SEM(Scanning Electron Micrograph, model JSM-7000F, JEOL)을 이용하여 표면을 관찰하였으며, 비표면적분석기(Surface Area & Porosimetry Analysis, ASAP 2010, Micromeritics(USA))를 이용하여 각각의

몰비에 따른 비표면적을 측정하였다. 흡착가스로는 N₂ 가스를 이용하였으며 각 측정대상 표면에 흡착시킨 후 흡착된 질소가스의 양을 측정하여 BET 식으로 계산하였다.

또한, 코팅용액의 Mn과 Fe mole비가 IMCS에 부착된 철산화물과 망간산화물의 결정구조에 미친 영향을 분석하여 비소제거효율과의 상관성을 규명하였다. 이를 위하여 X선 회절장치(X-Ray Diffractometer, XRD, D8 Advace, BRUKER)를 이용하여 Cu_{kα} radiation($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$), 40 kV, 40 mA, Scan Range = 20~80 θ 등의 분석조건에서 측정하였다.

그리고 각각의 IMCS의 철과 망간산화물이 코팅된 농도 측정을 위해 미국 EPA Method 3050B를 사용하였다.

2.3. 내산성 실험

강산성 조건에서 각각의 몰비 조건에 제조한 담체들로부터의 망간 및 철의 용출실험을 위해 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 초순수를 pH 2로 조절한 후, 용액 50 mL을 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 주입 후 각각의 IMCS를 0.1 g씩 주입하여 일정시간(0.5, 1, 2, 3, 6, 12, 24)만큼 교반시키면서 실험하였다.

2.4. 회분식 실험

2.4.1. pH별 실험

pH에 따른 각 IMCS의 As(III) 산화실험과 As(V) 흡착 실험은 먼저 As(III) 표준용액과 As(V) 표준용액을 초순수를 사용하여 제조한 1 ppm 농도의 인공비소오염수를 대상으로 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 50 mL 비소 오염수를 초기 pH를 각각 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9로 변화시킨 후 IMCS를 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 24시간 동안 산화반응을 진행하였다.

2.4.2. 이온세기 실험

이온세기에 따른 각 IMCS의 As(III) 산화경향과 As(V) 흡착경향을 알아보기 위해 IMCS 0.1 g에 NaNO₃를 사용하여 이온세기를 10⁻³ M에서 0.5 M까지 변화시킨 1 ppm 농도의 인공 비소 오염수 50 mL를 각각 주입한 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 24시간 동안 흡착반응을 진행하였다.

그리고 이온세기화학종 변화에 따른 IMCS의 As(III)산화효율과 As(V)흡착효율을 알아보기 위하여 초기 pH 4.5와 이온세기(0.01 M)종류별로 제조한 50 mL 비소 오염수와 IMCS 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 24시간 동안 산화반응을 진

행하였다. 실험에 사용된 이온세기 화학종으로는 NaCl(Junsei chemical Co., LTD), NaClO₄ · H₂O(Junsei chemical Co., LTD), NaNO₃(Junsei chemical Co., LTD), Na₂SO₄ · 10H₂O(Junsei chemical Co., LTD), Na₂CO₃(SHINYO PURE CHEMICALS Co., LTD), Na₃PO₄ · 12H₂O(Junsei chemical Co., LTD)를 사용하였다.

2.4.3. 반응속도실험

시간에 따른 각 IMCS의 As(III) 산화효율과 As(V) 흡착 효율의 변화를 비교하기위해 As(III), As(V) 표준시약과 초순수(mili-Q water)를 사용하여 제조한 1 ppm 농도의 인공비소오염수를 대상으로 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 초기 pH 4.5와 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 50 mL 비소오염수에 IMCS 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 24시간 동안 반응을 진행하였다.

2.4.4. 등온흡착실험

As(III)와 As(V) 농도에 대한 IMCS의 As(III), As(V)흡착 효율을 알아보기 위하여 As(III), As(V) 표준시약과 초순수를 사용하여 제조한 0.5, 1, 5, 10 ppm 농도의 인공비소오염수를 대상으로 50 mL Polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 초기 pH 4.5와 이온세기(0.01 M NaNO₃)를 조절한 50 mL 비소 오염수에 IMCS 0.1 g을 각각 주입하고 Hag rotator(FinePCR Co.)를 사용하여 30 rpm 회전혼합조건에서 24시간 동안 흡착반응을 진행하였다.

2.4.5. As(III) 및 As(V) 종분리 실험

모든 As(III) 산화실험 후 반응이 완료된 후 용액을 0.45 μ m 멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시켰다. 여과된 용액중의 As(III)와 As(V)의 분리를 위해 As(III) 표준용액 (NaAsO₂ 0.05 M, Merck Co.)과 As(V) 표준 시약(Na₂HAsO₄ · 7H₂O 98%+, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하여 이온교환수지 (DOWEX 1 \times 8-100(Cl), Sigma-Aldrich Co.)가 채워진 칼럼을 통과시켜 비소이온의 분리효율을 먼저 확인한 후 시료용액의 분리측정을 수행하였다. 이온교환수지 통과 전의 총 비소농도 및 통과 후의 As(III) 농도를 측정하여 그 차이로부터 As(V)의 농도를 구하였으며 이를 이용하여 As(III)의 산화능을 계산하였다. 모든 비소농도는 유도결합플라즈마-광학분광분석기(Perkin-Elmer, Optima 2000 DV)를 이용하여 측정하였다.

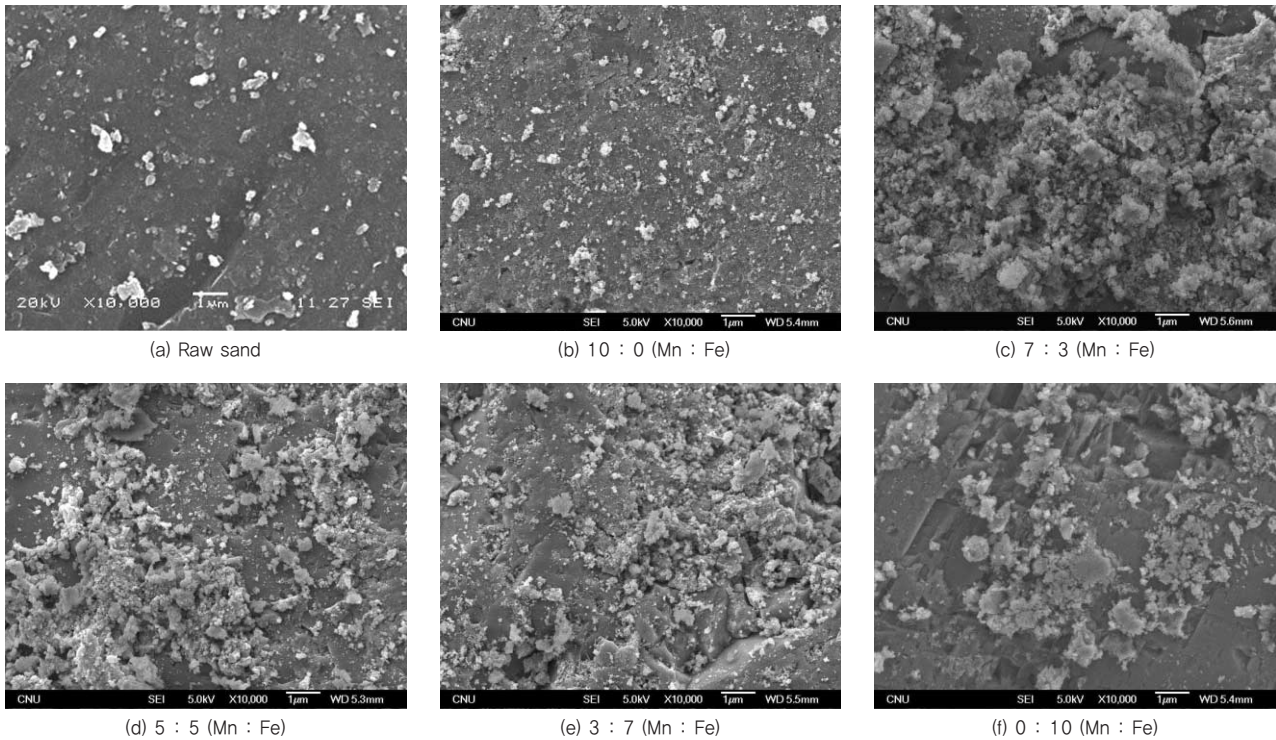


Fig. 1. SEM images of IMCSs prepared at different molar ratio of Mn/Fe($\times 10,000$).

Table 1. Coated amount of Mn and Fe on IMCSs prepared at various molar ratio of Mn/Fe

Mn : Fe (mole)	Mn content (mg-Mn/kg-soil)	Fe content (mg-Fe/kg-soil)
10 : 0	2750	-
7 : 3	686	1027
5 : 5	323	1180
3 : 7	179	1207
0 : 10	-	1900

Table 2. Specific surface areas of IMCSs prepared at different molar ratio of Mn/Fe

Sample	raw sandl	MCS (Mn : Fe, mole)				
		10:0	7:3	5:5	3:7	0:10
Surfacearea (m ² /g)	0.36	1.06	1.59	1.06	2.42	2.27

3. 결과 및 고찰

3.1. 몰비를 달리하여 제조한 IMCS의 물리화학적 특성

담체에 코팅된 Mn과 Fe의 양은 Table 1에 나타내었다. 각 담체에 코팅된 망간의 함유량은 망간의 주입 몰비가 증가함에 따라 크게 증가되는 결과를 나타내었다. 이에 비하여 철의 주입 몰비 증가에 따른 철의 코팅량 증가는 상대적으로 더 적은 것으로 나타났다. 그리고 망간과 철을 혼합하여 동시에 코팅시킨 IMCS들의 경우 철 혹은 망간의 단일 금속으로 코팅시켜 얻은 ICS 및 MCS와 비교 시 금속산화물의 코팅효율이 비교적 낮은 것으로 나타났다. 모래 담체 표면에 대한 망간과 철의 코팅은 주입된 망간(Mn²⁺)과 철(Fe³⁺)의 농축 및 고온 조건하에서 용존 산소와의 산화반응에 의하여 산화물 형태로 모래 표면에

코팅된다. 철과 망간을 동시에 주입시켜 제조한 3가지 IMCS(7:3, 5:5, 3:7)들 모두에서 철 코팅량이 망간 코팅량보다 많았으며 주입한 철의 몰비가 늘어날수록 그 차이는 더 크게 나타났다. 이러한 경향은 혼합 코팅시, 일반적으로 알려진 것처럼 망간의 산화반응속도가 철보다 느린 것에 기인하여 망간산화물이 철산화물보다 적게 형성되고 이로서 철산화물에 비하여 코팅량이 적게 되는 것으로 판단된다. SEM을 이용하여 주문진사에 코팅된 망간과 철 산화물의 표면형태에 대한 정보를 분석한 결과 Fig. 1과 같이 얻어졌다. 10,000배 확대한 SEM 사진에서, 코팅되지 않은 자연모래 표면과 비교 시 코팅에 사용한 망간과 철의 몰비에 따라 코팅된 망간과 철산화물의 코팅량은 다르지만 망간과 철이 모래 표면에 코팅이 이루어졌음을 확인할 수 있었다.

몰비를 달리하여 제조한 각 IMCS의 비표면적을 분석한 결과(Table 2), 모든 IMCS들은 코팅하지 않은 주문진사보다 3~7배 정도의 큰 비표면적을 나타내었다. 망간 혹은 철 단일용액을 주입하여 코팅한 담체들과(10:0,

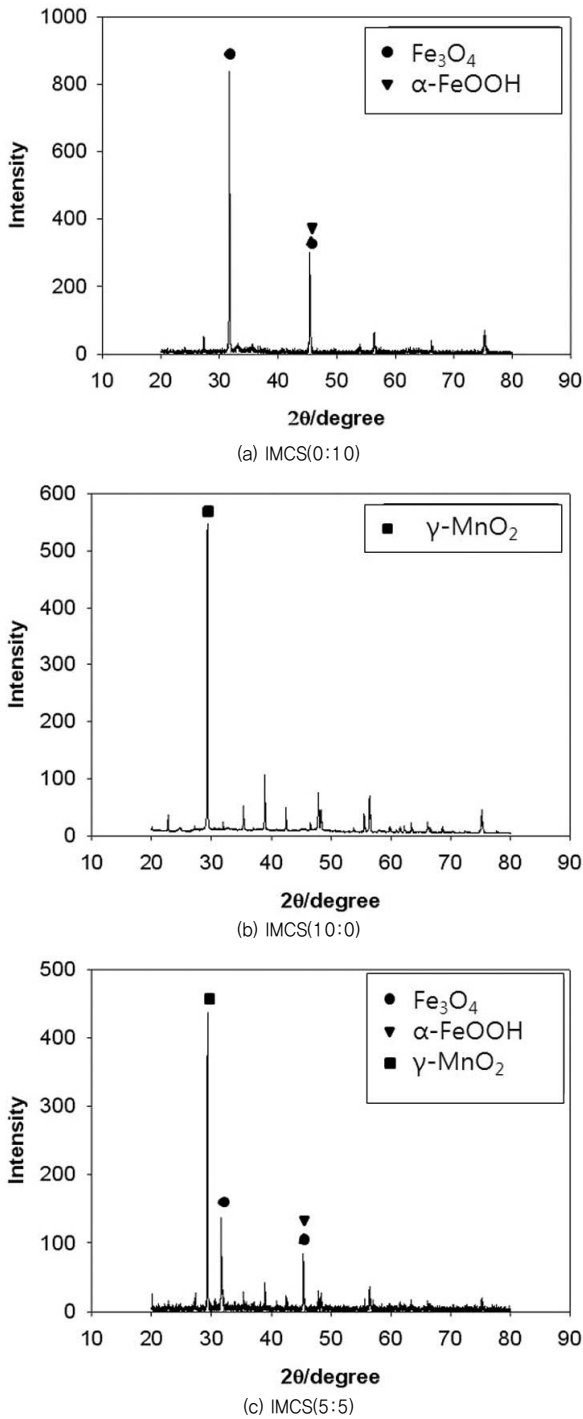


Fig. 2. XRD pattern of IMCSs prepared at different molar ratio of Mn/Fe.

0:10) 망간과 철 혼합용액을 주입하여 코팅시킨 담체 (5:5) 표면의 광물종 분석을 XRD를 이용하여 실시하였다. ICS 및 MCS 표면의 광물종 분석을 실시한 이전 연구에서, 금속산화물이 코팅된 모래를 직접 사용하여 분석할 경우에 담체에 함유된 많은 양의 Si의 영향으로 인하여 철과 망간의 구조형태를 판단하기가 어려워서, 담체에 코

Table 3. Concentration of Mn (mg/L) dissolved from each IMCS with variation of time at pH 2

Time (hr)	(Molar ratio of Mn : Fe)				
	10 : 0	7 : 3	5 : 5	3 : 7	0 : 10
0.5	0.12	0.08	0.06	0.05	BDL*
1	0.15	0.10	0.07	0.06	BDL
2	0.16	0.13	0.07	0.06	BDL
3	0.17	0.14	0.09	0.06	BDL
6	0.21	0.16	0.09	0.07	BDL
12	0.27	0.19	0.11	0.08	BDL
24	0.29	0.24	0.14	0.11	BDL

*BDL: Below detection limit

Table 4. Concentration of Fe (mg/L) dissolved from each IMCS with variation of time at pH 2

Time (hr)	(Molar ratio of Mn : Fe)				
	10 : 0	7 : 3	5 : 5	3 : 7	0 : 10
0.5	BDL	0.13	0.12	0.11	0.14
1	BDL	0.14	0.13	0.13	0.15
2	BDL	0.15	0.15	0.14	0.17
3	BDL	0.16	0.16	0.15	0.19
6	BDL	0.18	0.18	0.16	0.22
12	BDL	0.23	0.24	0.23	0.37
24	BDL	0.28	0.3	0.28	0.43

*BDL: Below detection limit

팅된 금속산화물을 담체로부터 긁어내어 XRD 분석을 실시하였는데¹⁰⁾ 이번 연구에서는 이와 동일한 방법으로 실시하였으며 그 결과는 Fig. 2와 같이 얻어졌다.

Fe만 주입한 경우(0:10, Fig. 2(a)), goethite(α -FeOOH, JCPDS 81-0464)와 Magnetite(Fe_3O_4 , JCPDS 76-0958)의 혼합 상 형태로 철산화물이 존재하는 것으로 나타났다. Mn만 주입한 경우(10:0, Fig. 2(b)), 망간산화물이 γ - MnO_2 (JCPDS 30-0820)의 구조를 가지고 있는 것으로 나타났다. 철과 망간을 혼합하여 주입한 경우(5:5, Fig. 2(c)) 앞서서 분석된 3가지 물질이 혼합된 형태로 존재하고 있는 것으로 나타났으며, 혼합용액으로 코팅하는 경우 코팅되는 금속산화물의 종을 큰 영향을 주지 않는 것으로 판단된다.

3.2. IMCS들의 용출특성

IMCS를 폐광산 주변의 지하수 및 지표수와 같이 pH가 낮은 곳의 수처리용 여과재질로서 사용하려면 내산성이 확보되어야 한다. 따라서 망간과 철의 물비를 달리하여 제조한 IMCS의 안정성 시험을 하기 위해 각 담체 0.1 g을 $NaNO_3$ 를 사용하여 이온세기를 10^{-2} M로 맞춘 용액 50 mL에 넣고 용액의 pH를 2로 조정후 일정 시간 변화에 따라 코팅된 망간과 철의 용출농도를 측정하였는데

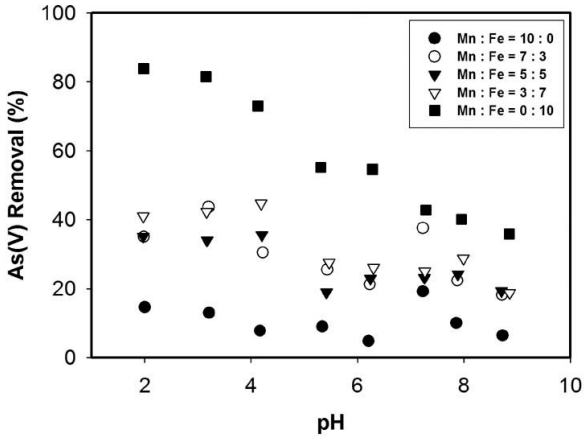


Fig. 3. Adsorption of As(V) by IMCSs with variation of solution pH (As(V)=1 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃).

Table 3과 4와 같이 얻어졌다. 망간과 철의 용출량은 시간이 지날수록 완만하게 증가하는 것으로 나타났다. 제조시 망간의 몰비가 큰 IMCS일 수록 망간용출량도 증가하여 나타났다. 하지만 망간의 수질기준치(심미적)인 0.3 ppm은 모든 시간에서 만족하는 것으로 나타났다. IMCS 내 코팅된 철의 양은 제조시의 망간과 철의 주입 몰비 변화에 크게 영향을 받지 않았는데 용출량 또한 큰 차이가 나지 않았다. 가장 철 함량이 많았던 0:10 몰비 조건의 경우 수질기준치(0.3 ppm)를 초과하였지만 나머지 몰비에서는 24시간 동안 기준치를 만족하는 것으로 나타났다. 결과적으로 매우 강산성 조건인 pH 2에서 실시한 안정성 시험결과, IMCS의 망간과 철의 용출은 시간이 흐름에 따라 완만하게 증가하였지만, 거의 모든 몰비 조건의 IMCS에서 24시간의 접촉시간까지 수질기준치만으로 용해성 망간과 철이 검출되어 이들 매질들을 수처리용 담체로서 사용가능한 것으로 판단된다.

3.3. 회분식 비소처리실험

3.3.1. pH에 따른 As(V) 흡착실험

각 제조 몰비 별 IMCS를 대상으로 pH에 따른 As(V) 흡착경향을 조사한 결과 Fig. 3과 같이 나타났다. IMCS에 대한 As(V)의 흡착은 제조한 몰비와 관계없이 pH가 증가할수록 흡착능이 감소하는 전형적인 음이온형 흡착 경향을 나타내었다. 이러한 경향은 철 및 망간 산화물 표면의 경우 pH에 따라 protonation 및 deprotonation에 의해 양하전 및 음하전을 띄는 양쪽성을 갖기 때문이다. 즉 용액의 pH가 감소하게 되면 이들 IMCS 표면은 양하전을 띄고, As(V)의 경우 pH 2 이상에서는 음하전을 띄기 때문에 흡착을 하기에 유리한 조건을 제공한다. 하지만 pH가 증가하면서 철 및 망간 산화물표면은 점차적으

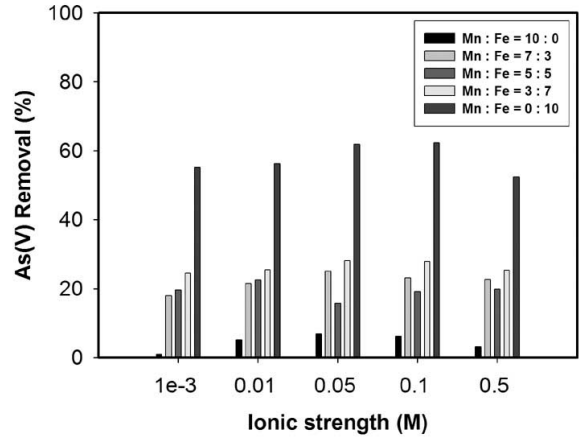


Fig. 4. Effect of ionic strength on the As(V) adsorption by each IMCS (As(V)=1 ppm, pH=4.5).

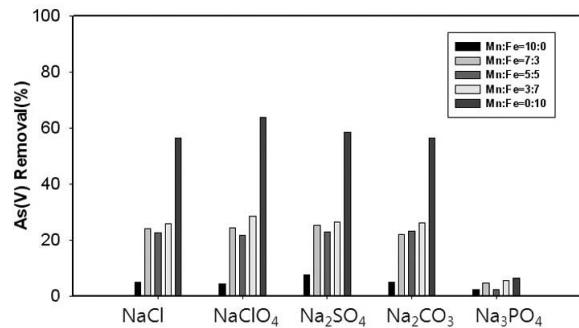


Fig. 5. As(V) adsorption by IMCSs with variation of the type of background electrolytes (As(V)=1 ppm, pH=4.5).

로 음하전이 우세하게 되고 As(V) 또한 음하전을 띄기 때문에 정전기적인 반발력이 증가하게 되어 흡착을 하기에 적합하지 않은 조건을 제공하여 흡착능이 감소하게 된다. 철산화물만 코팅시킨 경우 모든 pH 조건에서 제일 큰 As(V) 흡착능을 보였다. 반면에 3:7, 5:5, 7:3 몰비의 경우, As(V) 흡착능은 큰 차이가 없이 유사한 경향을 보였는데, 이것은 Table 1에 나타난 것처럼 이들 세 몰비 조건에서 코팅된 망간의 함량은 제조시의 주입된 망간과 철의 몰비에 비례하였지만 철의 함량은 크게 차이가 나지 않은 것과 관계가 있는 것으로 판단된다. 즉 망간과 철이 혼합 코팅된 경우에 망간의 코팅량 보다는 철 코팅량에 의해 As(V) 흡착능이 좌우되는 것으로 여겨진다. 망간만 코팅시킨 매질의 경우 코팅된 망간함량이 2,750 mg/kg 이지만 모든 pH 범위에서 제일 낮은 As(V) 흡착능을 보였다.

3.3.2. 이온세기 농도 및 이온세기 화학종 종류별 As(V) 흡착 실험

이온세기 변화에 따른 As(V) 흡착 경향을 알아보기 위

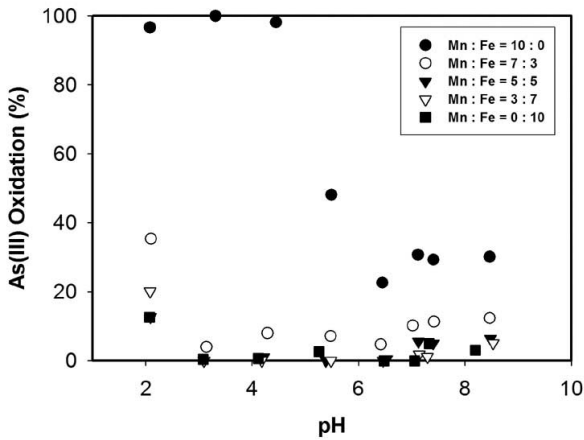


Fig. 6. Effect of initial pH on the oxidation of As(III) by each IMCS (As(III)=1 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃).

해 NaNO₃를 사용하여 이온세기를 10⁻³ M에서 0.5 M까지 변화시키고 초기 pH 4.5에 각 제조 몰비별 IMCS를 24시간동안 반응시켰을 때 Fig. 4와 같은 흡착경향을 보였다. As(V)의 흡착이 이온세기에 영향을 받지 않는 것으로 보아 As(V)가 철 표면과 화학결합 시 내부배위권착물(inner-sphere complex) 형태로 진행되는 됨을 제시한다.^{12, 13)} 따라서, 지하수 및 지표수 중에 존재하는 NO₃⁻ 및 Na⁺의 배경이온들은 IMCS에 대한 As(V)와의 경쟁력이 없는 것을 의미한다.

수계에 존재하는 다양한 화학종들이 IMCS에 의한 As(V) 흡착능에 미치는 영향을 조사한 결과 Fig. 5와 같이 얻어졌다. Monovalent 화학종(NaCl, NaClO₄)과 divalent 화학종(Na₂SO₄, Na₂CO₃)의 경우 IMCS의 As(V) 흡착능에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 나타났으나 trivalent 화학종(Na₃PO₄)의 경우 흡착에 큰 영향을 미쳤다. PO₄³⁻의 경우 As(V)인 AsO₄³⁻와 유사한 화학적 구조를 가지며 흡착제 표면에 대한 경쟁 화학종으로 작용을 하기 때문에 나타난 결과로 판단된다.

3.3.3. pH에 따른 As(III) 산화실험

용액의 pH 변화에 따른 IMCS에 의한 As(III) 산화능을 알아보기 위하여 초기 반응 pH를 2에서 9까지 조절된 상태에서 회분식 산화반응을 진행한 결과가 Fig. 6과 같이 얻어졌다. 2, 4, 5 절에서 나타낸 것과 같이 As(III) 산화실험을 실시한 후 각 용액을 이온교환수지에 통과시켜 As(V)를 제거시킨 후 As(III)를 농도를 측정하여 이온교환수지 통과전의 총 비소 농도에 대한 제거된 As(V)의 분율로부터 As(III)의 산화율을 계산하였다. As(III) 산화는 초기 pH가 낮을수록 크게 나타났다. 이는 Moore가 As(III) 산화에 대한 용액의 pH가 미치는 연구 결과에서와 마찬가지로 pH가 감소할수록 산화반응속도는 증가하

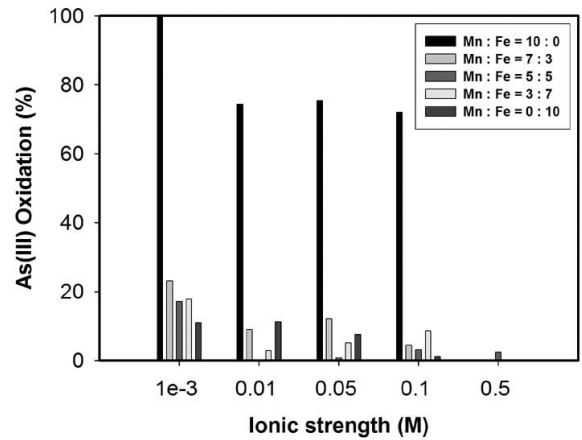


Fig. 7. Effect of ionic strength on the As(III) oxidation by each IMCS (As(III)=1 ppm, pH=4.5).

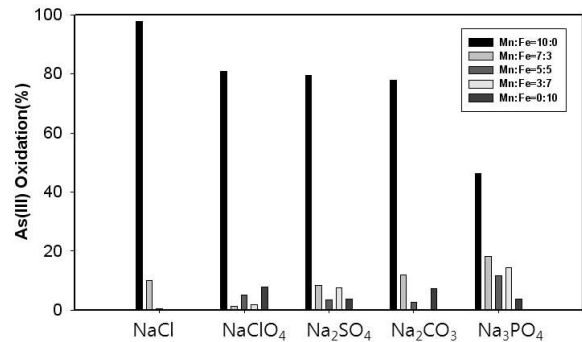


Fig. 8. As(III) oxidation by each IMCS with variation of the type of background electrolytes (As(III)=1 ppm, pH=4.5, ionic strength=0.01 M).

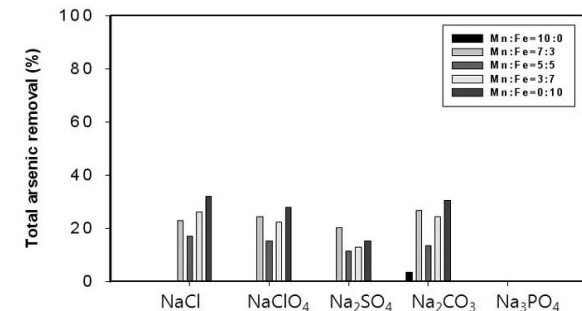


Fig. 9. Total arsenic adsorption by each IMCS with variation of the type of background electrolytes (As(III)=1 ppm, pH=4.5, ionic strength=0.01 M).

였다.¹¹⁾ 담체 내에 코팅된 망간의 함량이 가장 많은 10:0 몰비에서 가장 높은 산화율을 보였으며 7:3 몰비가 혼합 코팅한 담체 중에서는 가장 큰 산화력을 나타내었다. 모든 pH 범위에서 As(III)의 산화력은 망간산화물의 코팅량이 많을수록 증가하였다.

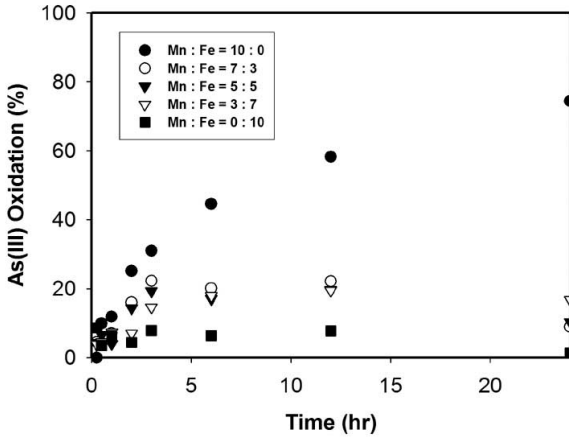


Fig. 10. Effect of the molar ratio of Mn/Fe on oxidation of As(III) (As(III)=1 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃, pH=4.5).

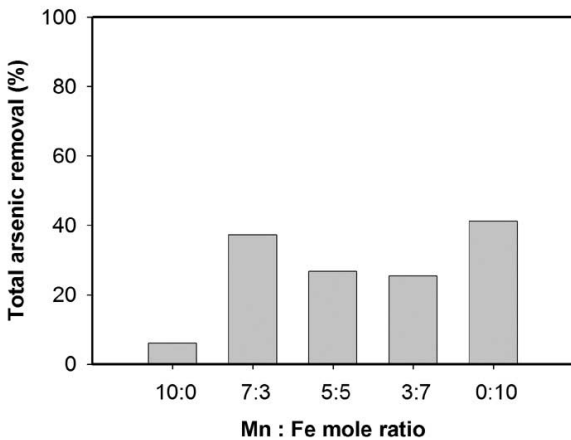


Fig. 11. Removed amount of total arsenic by each IMCS after 24 hours (As(III)=1 ppm, ionic strength=0.01 M NaNO₃, pH=4.5).

3.3.4. 이온세기 농도 및 이온세기 화학종 종류별 As(III) 산화 실험

NaNO₃를 이온세기 화학종으로 사용하고 이온세기 변화에 따른 금속 산화물에 의한 As(III)의 산화효율을 조사한 결과 Fig. 7과 같이 얻어졌다. 전반적으로 이온세기가 증가할수록 산화속도가 감소하는 것으로 나타났다. 망간산화물에 의한 As(III)의 산화반응의 개시는 망간산화물 표면에 As(III)의 흡착반응을 거친 후 진행되는 것으로 알려져 있다.¹⁴⁾ 그런데 이온세기가 증가하게 되면 IMCS내 망간 및 철 산화물 표면으로의 As(III)의 흡착능이 감소하게 되어 이로서 산화효율이 떨어진 것으로 판단된다.

Fig. 8과 9에서는 이온세기 화학종 종류에 따른 각 IMCS의 As(III) 산화특성을 나타내었다. 실험 결과 망간만 코팅시켜 얻은 매질(MCS)의 경우, monovalent 이온세기 화학종(NaCl, NaNO₃)이 존재하는 경우는

trivalent 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 2배 이상의 산화효율을 나타내었다. 이는 As(III)가 산화되는 첫 번째 단계인 망간산화물표면으로의 흡착 단계에서 전자가 높은 trivalent 화학종과 경쟁흡착을 하게 되어 결과적으로 As(III)의 산화능이 억제되는 것으로 판단된다. 한편 망간과 철이 함께 코팅된 IMCS(7:3, 5:5, 3:7 몰비)의 경우에는 MCS에 의한 As(III) 산화 결과와는 달리 Fig. 8에서 나타난 것처럼 trivalent 이온세기 화학종이 존재하는 경우는 다른 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 As(III) 산화효율이 오히려 높게 나타나는 것으로 나타났다. 이러한 것은 코팅된 철에 의한 총비소의 흡착량을 고려하지 않은 결과로 여겨진다. 즉 trivalent 이온세기 화학종을 사용한 경우는 monovalent 이온세기 화학종을 사용한 경우와 비교시 IMCS 표면에 대한 As(III) 흡착능이 상대적으로 유리하지 않기 때문에 산화효율은 떨어질 수 있다. As(V)와 유사한 화학적인 구조를 갖는 PO₄³⁻(trivalent)을 이온세기 화학종으로 사용하게 되면 As(III)로부터 산화된 As(V)가 IMCS 표면으로의 흡착에 의해 제거되는 것에 경쟁작용을 하기 때문에 반응 후 용존된 총 비소 중 As(V)의 비율이 monovalent 이온세기 화학종을 사용한 경우와 비교시 증가하기 때문에 결과적으로는 산화율이 높아진 것으로 판단된다. 망간과 철이 혼합 코팅된 경우 trivalent 이온세기 화학종이 존재할 때 As(V) 흡착과 As(III) 산화 반응이 크게 영향을 받는 것으로 나타나 trivalent 화학종이 오염수내에 존재 시에는 이를 사전처리 하여야 비소 제거능에 영향을 덜 미치는 것으로 여겨진다.

3.3.5. 반응속도실험

물비를 달리하여 제조한 IMCS의 As(III) 산화능을 알아보기 위해 pH를 4.5로 조절한 상태에서 회분식 산화반응을 실시하여 Fig. 10과 같은 결과를 얻었다. 망간코팅량이 제일 많은 10:0 몰비 조건에서 반응시간에 따른 As(III) 산화율이 가장 크게 나타났으며 망간코팅량이 감소함에 따라 산화력이 점차 낮아지는 결과를 보였다. 그리고 철이 동시에 코팅된 경우에는, 즉 10:0 몰비를 제외한, 세 가지 IMCS에서 12시간 이후에는 As(III)의 산화율이 낮아지는데 이는 망간산화물에 의해 산화된 As가 철산화물에 의해 효과적으로 흡착제거 됨으로서 잔존하는 총 As(V) 비율이 감소하여 나타난 결과로 판단된다. Fig. 10에서 나타낸 As(III)의 산화율은 반응 후 용액에 남아있는 총 비소 중 As(V)의 상대비율을 사용하여 구한 결과이며, Fig. 11은 24시간동안 반응한 후에 제거된 총 비소의 비율이다. 철과 망간이 동시에 코팅된 담체들만 비교해보면 망간함량이 높을수록 총비소의 제거량이 증

가하는 것으로 나타나고 있다. 즉 망간과 철을 동시에 코팅시켜 얻은 세 가지 몰비의 IMCS에서 철 함량의 차이가 망간 함량의 차이보다 상대적으로 적게 차이가 나는 결과로 볼 때, 고함량의 망간산화물에 의한 As(III)의 효율적인 산화로 인한 As(V)의 생성과 이로 인한 후속적인 As(V)의 IMCS 표면으로의 효과적인 흡착반응으로 인해 총 비소 제거량의 차이가 나타난 것으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 기존의 철과 망간을 모래 표면에 각각 코팅시킨 망간코팅모래(MCS)와 철코팅모래(ICS)를 이용한 As(III) 산화와 As(V) 흡착처리의 기능을 담체인 모래에 철과 망간을 동시에 코팅시켜 얻은 IMCS를 이용하여 동시에 수행할 수 있도록 하는데 목적을 두었으며 연구결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 망간과 철을 혼합하여 동시 코팅시킨 IMCS들의 경우 단일 금속으로 코팅시키는 경우와 비교시 금속산화물의 코팅효율이 상대적으로 낮게 나타났다.
- 2) Fe만을 사용하여 제조한 ICS에 코팅된 철산화물은 goethite(α -FeOOH)와 magnetit(Fe_3O_4)의 혼합물, Mn만을 사용하여 제조한 MCS에 코팅된 망간산화물은 γ -MnO₂의 구조를 가지고 있는 것으로 나타났다. 한편 철과 망간을 동시에 코팅시킨 경우에는 단독으로 주입하였을 때 분석되었던 3가지 광물질이 혼합된 형태로 존재하고 있는 것으로 나타났다.
- 3) IMCS의 망간과 철의 용출은 시간이 흐름에 따라 완만하게 증가하였지만, 거의 모든 몰비 조건의 IMCS에서 24시간의 접촉시간까지 수질기준 미만으로 용해성 망간과 철이 검출되어 이들 매질들을 수 처리용 담체로서 사용가능한 것으로 판단된다.
- 4) IMCS의 경우 ICS보다는 As(V)에 대한 흡착능이 떨어지고 MCS 보다는 As(III)에 대한 산화능이 현저히 저하되었는데, 동시 코팅방법 적용시 pH나 철 및 망간 용액의 주입순서를 바꾸는 등 실험방법의 다양성을 통하여 개선시켜야 할 부분으로 나타났다.
- 5) 망간과 철이 혼합 코팅된 IMCS에 의한 As(V) 흡착능은 망간의 코팅량 보다는 철 코팅량에 의해 크게 영향을 받으며, 이온세기 화학종의 종류가 NaCl, NaClO₄, Na₂SO₄, Na₂CO₃와 같은 monovalent 및 divalent 화학종이 존재하는 경우에는 큰 영향이 없었지만 trivalent 화학종인 Na₃PO₄가 존재하는 경우에는 크게 억제되었다.

- 6) 망간만 코팅시켜 얻은 매질의 경우, NaCl 및 NaNO₃와 같은 monovalent 이온세기 화학종이 존재하는 경우는 trivalent 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 2배 이상의 산화효율을 나타내었다. 망간과 철이 함께 코팅된 7:3, 5:5, 3:7 몰비의 경우에는 trivalent 이온세기 화학종이 존재하는 경우가 다른 이온세기 화학종이 존재하는 경우에서 보다 오히려 As(III) 산화력이 높게 나타났는데 이것은 trivalent 이온세기 화학종인 PO₄³⁻가 As(V)와 경쟁흡착을 함에 따른 결과로 여겨진다.
- 7) 담체인 모래에 산화철 및 산화망간이 동시에 코팅된 IMCS는 ICS와 MCS를 분리하여 제조하는 것과 비교시 제조공정이 단순해지고 여과시스템으로 활용하는 것이 보다 편리함으로 본 연구의 결과에서 보다 As(III) 산화 및 As(V) 흡착의 다기능성이 보다 향상될 수 있는 IMCS 제조방법을 도출할 수 있는 연구가 지속적으로 필요하다고 생각된다.

KSEE

사 사

이 논문은 2008년 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 수행된 연구임(KRF-2008-331-D00287)

참고문헌

1. Richardson, S. D., "Environmental Mass Spectrometry: Emerging Contaminants and Current Issues," *Anal Chem.*, **78**, 4021~4046(2006).
2. Tien, V. N., Chaudhary, D. S., Ngo, H. H. and Vignes-waran, S., "Arsenic In Water: Concerns And Treatment Technologies," *J. Ind. Eng. Chem.*, **10**, 337~348(2004).
3. 임재명, 조용진, 한동준, "금속광산 광재의 물질 및 침출특성," 한국 폐기물학회지, **12**(5), 534~543(1995).
4. 정명재, 정문영, 최연왕, "국내 휴/폐광 금속광산 주변의 중금속 환경오염 평가," 자원환경지질, **37**(1), 21~33(2004).
5. Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D. and Manceau, A., "Arsenic(III) Oxidation by Birnessite and Precipitation of Manganese(II) Arsenate," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 493~500(2002).
6. Frank, P. and Clifford, D., "Arsenic(III) oxidation and removal from drinking water," US-EPA, 600/S2-86/O21 (1986).
7. 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, "MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용," 대한환경공학회지, **28**(1), 54~60(2006).

8. 장윤영, 김광섭, 정재현, 이승목, 양재규, 박준규, “철코팅 모래흡착제 제조 및 비소흡착”, *대한환경공학회지*, **27**(7), 697-703(2005).
9. Yang, J. K., Song, K. H., Kim, B. K., Hong, S. C., Choi, D. E. and Chang, Y. Y., “Arsenic removal by iron and manganese coated sand”, *Water Sci. Technology*, **56**(7), 161~169(2007).
10. 송기훈, “철 및 망간코팅사의 제조 조건 및 비소 제거 특성에 관한 연구,” *환경공학과 박사학위논문* 광운대학교, pp. 82~93(2008).
11. Moore, J. N., Ficklin, W. H. and Johns, C., “Partitioning of arsenic and metals in reducing sulfidic sediments,” *Environ. Sci. Technol.*, **22**, 432~437(1988).
12. Bang, S. B. and Meng, X., “A Review of Arsenic Interactions with Anions and Iron Hydroxides,” *Environ. Eng. Res.*, **9**(4), 184~192(2004).
13. Goldberg, S. and Johnson, C. T., “Mechanism of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurement”, *J. Colloid and Interface Science*, **234**, 204~216(2001).
14. Amirbahman, A., Kent, D. B., Curtis, G. P. and Davis, J. A., “Kinetics of sorption and abiotic oxidation of arsenic(III) by aquifer materials,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **70**, 533~547(2006).
15. Huang, J. G. and Liu, J. C., “Enhanced removal of As(V) from water with iron-coated spent catalyst,” *Sep. Sci. Technol.*, **32**, 1557-1569(1997).