

ORIGINAL ARTICLE

하이드로탈사이트류에 포화 흡착된 비소(V)의 탈착 및 산화 특성

박순길 · 정용준^{1)*}

경상북도 보건환경연구원, ¹⁾부산가톨릭대학교 환경공학과

Desorption and Oxidation Properties of Saturated Arsenate on LDHs

Soon-Geel Park, Yong-Jun Jung^{1)*}

Institute of Health & Environment, Gyeongsangbuk-do 770-805, Korea

Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea

Abstract

In order to establish the design parameters of adsorption for arsenic compounds with hydrotalcite including chlorine ion, the basic properties of adsorption and desorption as well as the oxidation of As (III) were examined in batch tests. The maximum adsorption capacities of arsenite and arsenate were 6.2 mg-As(III)/g and 103 mg-As (V)/g, respectively. Although 80.4% of maximum desorption was shown in 20% NaOH solution, 5~10% of NaOH was recommended considering operating benefits, where the proper condition of the desorption was in the range of 73% to 80%. The most suitable desorption condition was in the combination of NaCl (10~20%) and NaOH (5~10%). Within 2 minutes, As (III) was easily oxidized to As (V) with 0.0001 N KMnO₄, where the maximum oxidization ratio was shown to 98.9%.

Key words : Desorption, Hydrotalcite, Oxidization, Potassium permanganate

1. 서 론

자연환경에서의 비소는 주로 무기 및 유기화합물의 형태로 존재하는데, 특히 +3와 +5가 형태인 As (III)와 As (V) 비소 화합물은 강한 독성을 발현하면서 국내외의 담수와 지하수에서 발견된다(Choi 등, 2010). 국외의 경우 일본, 뉴질랜드, 미국 등과 같은 선진국은 물론 방글라데시, 인도, 베트남 등과 같은 개발도상국 등 전 세계적으로 지열수에 기원한 비소오염 뿐만 아니라, 함비소광물을 다량 포함하는 층적 대수층 내에서 지하수가 다량의 비소로 오염된 경우도 있다. 특히 방글라데시의 비소 오염은 심각한 수준인데, 상당수의 인구가 50 ppb

이상의 비소를 함유하는 지하수를 음용수 및 생활용수로 사용하여 비소오염에 노출되어 있는 실정이다(Jung 등, 2008).

국내에서도 지하수 및 먹는 물에서도 비소는 허용기준치를 초과하는 사례가 수질조사과정에서 보고되고 있다. 특히 과거에 많이 개발된 금은광상을 포함한 금속광상에서는 비소를 함유한 유비철석이 다량 산출되어 이의 산화에 의한 비소의 용출현상으로 주변 환경의 오염을 초래하고 있다(Jung 등, 2008).

현재까지 연구된 다양한 비소 제거기술(Kim 등, 2011; Park 등, 2012) 가운데 활성알루미나와 철기반의 흡착제를 사용한 흡착 공정이 가장 효율적인 것으로 보고되고

Received 29 April, 2015; Revised 3 July, 2015;

Accepted 17 July, 2015

*Corresponding author: Yong-Jun Jung, Department of Environmental Engineering, Catholic University of Pusan, Busan 609-757, Korea
Phone: +82-51-510-0625
E-mail: yjjung@cup.ac.kr

© The Korean Environmental Sciences Society. All rights reserved.
© This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

있지만, 적용 범위와 경제성 등에서 문제점이 있다 (Chang 등, 2006; Yu 등, 2008).

최근 들어 합성이 쉽고, 다용도로 활용되며, 재생 사용도 가능하고, 광범위한 적용 pH 뿐만 아니라, 특이 구조를 나타내는 layered double hydroxides (LDHs) 계열의 물질, 즉 하이드로탈사이트류를 이용한 흡착 연구가 진행되고 있다. 수처리제로서의 흡착에 대한 연구는 인, 비소 및 중금속류를 흡착 대상 물질로 연구하고 있다 (Jung과 Min, 2005; Choi 등, 2009; Kiso 등, 2010).

우수한 흡착 능력을 나타내는 대부분의 흡착제 사용 공정은 As (V) 처리에만 효율적이므로, As (III)까지 처리하기 위해서는 산화공정과 같은 전처리 공정이 동반되어야 한다. As (III)는 KMnO_4 , O_2 , Fenton산화, Cl_2 , H_2O_2 , TiO_2 광촉매산화 및 O_3 산화 등과 같은 사전 산화 과정에 의해서 As (V)로 산화될 수 있다. As (III)의 산화기술들은 산화속도가 느리거나 처리 메커니즘들이 명확하게 제시되어 있지 않을 뿐만 아니라, 산화 이후 발생하는 As (V)를 처리하기 위해 기존 처리공정을 사용하는 이중처리 시스템으로서 처리장 부지소요가 많고, 관리요소가 많은 단점이 있다 (Kim 등, 2011).

이에 따라 본 연구에서는 무기 비소의 효율적인 흡착 제거 공정을 설계하기 위한 기초 연구로 하이드로탈사이트류에 포화 흡착된 As (V)의 탈착과 As (III)의 산화 특성을 평가하였다.

2. 실험 및 방법

2.1. 재료 및 As (III)/As (V) 흡착

하이드로탈사이트류는 Fig. 1과 같이 정팔면체층에서 3가 금속으로 치환됨에 따라 발생하는 양전하를 상쇄하기 위해 Cl^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} 등의 음이온으로 치환되어 층상이중수산화물을 형성하는 자연산 음이온성 점토광물이다 (Jung, 2008).

하이드로탈사이트류에서 염소와 같은 층간 음이온은 다른 음이온과 쉽게 교환되는 성질이 있어 흡착제와 음이온 교환제로 많이 사용 (Choi 등, 2009)됨에 따라, Al^{3+} 와 Mg^{2+} 로 제조하여 비소 흡착 특성을 연구한 결과에서도 철 흡착제 만큼의 흡착 능력을 보고하였다 (Kiso 등, 2005; Yang 등, 2006). 본 연구에 사용된 하이드로탈사이트류의 분자식은 염소 이온을 함유하고 있는 HTAL-Cl로 $\text{Mg}_{0.683}\text{Al}_{0.317}(\text{OH})_{1.995}(\text{CO}_3)_{0.028}\text{Cl}_{0.226} \cdot 0.54\text{H}_2\text{O}$ 이다.

하이드로탈사이트류의 As (III)와 As (V)의 흡착능을 평가하기 위하여 주입량을 0~2.0 g씩 단계별로 첨가한 후, 각각 500 mg/L로 조정된 50 L 비이커에서 25°C를 유지하면서 24시간 동안 회분식 형태로 교반하였다. As (III)는 NaAsO_2 , As (V)는 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 로 각각 조제하였다.

교반이 완료된 후에는 0.45 μm 친수성 PTFE막으로 여과한 후 ICP (Perkin elmer optical emission spectrometer, optima 4300DV)로 분석하였다.

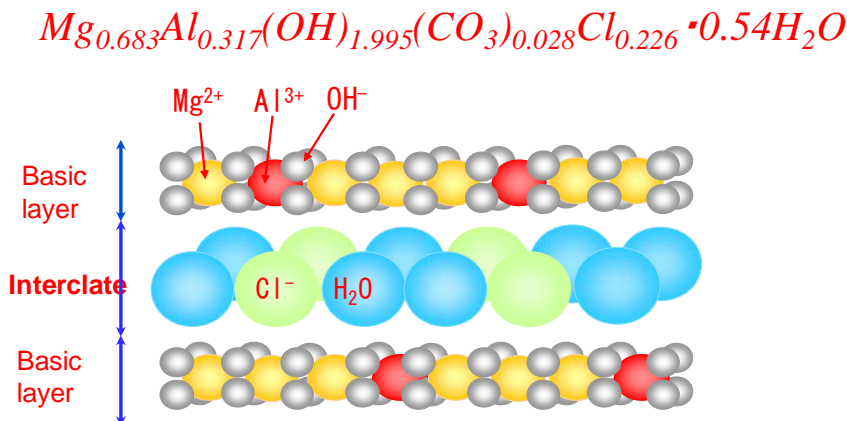


Fig. 1. LDHs structure intercalated with chlorine ion.

2.2. As (V) 탈착

7.50 g의 As (V)를 증류수 50 ml에 녹인 용액에 입상 하이드로탈사이트류 6.0 g을 주입한 후 25℃가 유지되는 항온실에서 교반하여 포화 흡착시켰다. As (V)를 포화 흡착(As (V) 흡착량: 103 mg-As (V)/g)한 하이드로탈사이트류를 정지하여 상등액을 버리고 증류수 20 ml로 5회 세척한 후 12시간 건조시킨 것을 분쇄하여 탈착 실험에 사용하였다.

Table 1에 포화 흡착에 도달한 하이드로탈사이트류를 대상으로 NaOH와 NaCl 농도를 적절히 조합하여 검토한 탈착 실험의 조건을 제시하였다. 탈착액은 HCl, NaCl, NaOH 및 혼합액으로 하였다. 알카리성 조건에서의 탈착 가능성을 평가하기 위하여 0.5~20% NaOH 용액으로 농도를 조절하면서 실험하였다. 산성조건에서의 탈착은 반응중에 pH가 상승하기 때문에 교반하면서 묽은 HCl을 주입하여 pH=4가 되도록 조정하였는데, 반응은 25℃에서 2시간으로 하였다.

대부분의 실험은 25℃에서 24시간 교반하였고, 각 실험마다 분석은 멤브레인 필터로 고액분리를 실시한 후 As (V) 농도를 측정했다. 본 연구에서의 탈착율은 다음 식과 같이 산정하였다.

$$\text{탈착율} = \frac{d_d}{q_e} \times 100\%$$

여기서 q_e 는 흡착조작으로 구한 As (V) 흡착량(mg-As (V)/g-HTAL-Cl), d_d 는 탈착조작에서 As (V) 탈착량(mg-As (V)/g-HTAL-Cl)이다.

Table 1. Desorption condition with variable solutions

Desorption solution	Operating condition
30%-NaCl	·Initial As(V) conc.: 1,020 mg/L ·Solution: 50 ml ·Mixing time: 24 hour ·Temperature: 25℃
30%-NaCl + HCl	
3% ~30%-NaOH	
5%-NaCl + 3%-NaOH	
10%-NaCl + 3%-NaOH	
20%-NaCl + 3%-NaOH	
30%-NaCl + 3%-NaOH	
30%-NaCl + 6%-NaOH	

2.3. As (III) 산화

Table 2에 As (III)를 As (V)로 산화시키는 실험 조건을 정리하였다. 향후 현장에서의 적용 가능성을 고려하여 산화제로는 KMnO4로 검토하였다. 10 mg/L의 As (III)의 농도로 일정하게 조정된 용액에 대하여 0.0001 N 농도의 KMnO4를 일정하게 주입하여 약 2분간 강하게 교반하면서 반응시킨 후 산화된 As (V)의 농도를 분석하였다.

Table 2. Oxidation condition of As (III) with KMnO4

	KMnO4	Operating condition
As (III)	0.0001N	·As (III): 10 mg/L ·Reaction time: 120 sec
KMnO4	0.0001N	

3. 결과 및 고찰

3.1. As (III)/As (V) 흡착

하이드로탈사이트류에 의한 As (III)과 As (V)의 흡착능을 평가하기 위하여 흡착시간 경과에 따른 포화흡착량의 변화를 동력학적 모델로 해석하였다. Fig. 2는 As (III)와 As (V)의 흡착 평형농도에 따른 흡착 평형양으로 표현하였다.

As (III)는 80 mg-As (III)/L 이하의 흡착 평형농도에서 4.3~6.2 mg-As (III)/g의 낮은 흡착량을 나타냈지만, As (V)는 약 80 mg-As (V)/L의 흡착 평형농도 인근에서 103 mg-As (V)/g 정도의 흡착 평형양을 나타냈다. 비소 흡착제로 많이 연구되는 이산화망간, 산화세륨 및 활성알루미늄의 흡착량을 문헌(Kiso 등, 2005)값과 비교하더라도 하이드로탈사이트류는 Table 3에 비교한 바와 같이 높은 As (V) 흡착능을 나타냈다. 따라서 하이드로탈사이트류를 이용한 As (III)의 효율적인 제거를 위해서는 As (V)로의 산화가 필요한 것으로 판단할 수 있다.

3.2. 탈착 특성

자원재순환의 시대 분위기에서 수처리제로 사용된 폐활성탄의 재생기술 개발에 관한 연구도 열재생, 화학적 재생 및 생물학적 재생으로 구분하여 지속되고 있다.

현재까지 열재생을 가장 보편적인 공정으로 적용하여 왔으나, 고온에서 반응시키기 때문에 에너지 비용이 높고, 대기오염물질 등이 발생하는 문제점을 가지고 있다.

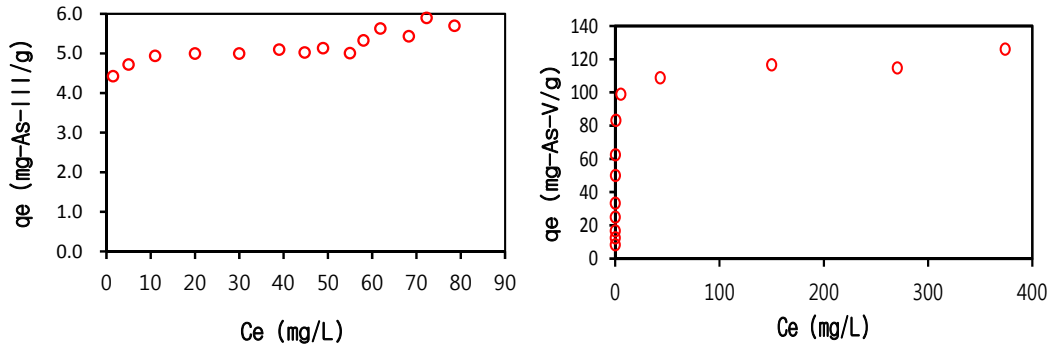


Fig. 2. Adsorption isotherms on HTAL-Cl adsorbents.

화학적 재생은 특별한 재생설비 없이 현장 재생이 가능하고, 고가 피흡착물의 회수 및 재이용이 가능하며, 열재생과 달리 에너지 투입에 따른 부담이 없으므로 최근 들어 개발이 활발히 진행되고 있다(Kim과 Oh, 2000).

하이드로탈사이트류와 같은 흡착제를 사용한 흡착 공정의 경우 이온 교환 현상이 가역적으로 진행될 수 있으므로, 본 연구에서도 흡착된 비소의 탈착 가능성을 검토하였다.

Fig. 3은 입상 하이드로탈사이트류를 사용한 회분식 탈착 실험에 의해 다양한 형태의 탈착 용액에 대한 탈착 특성을 평가한 것이다.

Table 3. Comparison of adsorption capacity based on the published results

Adsorbent	Ce (mg-As (V)/L)	qe (mg-As (V)/g)
Manganese dioxide	0.10	2
Cerium oxide	0.10	27
Activated alumina	0.10	36
Hydrotalcite	0.14	50

증류수만으로 탈착을 하였을 때 2.9%의 탈착율을 나타내어 별도의 물리 또는 화학적 탈착 공정이 필요한 것으로 나타났다. 탈착율 향상을 위해 30%의 NaCl 용액을 사용하였을 경우 32.7%의 탈착율을 나타내었지만, 탈착 효율이 충분하지 않았다.

HTAL-Cl을 흡착제로 사용하여 인산 이온을 흡착한

후 탈착 특성을 평가한 연구 결과(Jung, 2008)에서는 20 w/v% NaOH 용액에서 80%의 탈착율을 제시하였고, 3 w/v% NaOH와 NaCl의 혼합용액에서 최적의 탈착율을 제시하였다. 본 연구에서도 이와 유사한 결과가 도출되어 20 w/v% NaOH 용액에서 80.4%, 20% NaCl + 3% NaOH의 조합으로 69.7%의 탈착율을 기대할 수 있었다.

현재 상용화되어 있는 흡착제는 활성탄, 실리카겔 및 제올라이트 등이 있는데, 대부분이 흡착제의 종류에 따른 흡착용량을 평가하거나, 온도변화에 따른 흡착능을 비교, 고찰한 것이 대부분으로 제올라이트나 실리카겔 알루미늄이나 같은 무기계 흡착제의 흡착특성에 관한 연구는 부족한 실정이다. 흡착 공정을 이용한 용매회수에서 가장 중요한 단계는 탈착이며, 흡착제의 재생단계로서 탈착은 흡열공정이므로 많은 에너지가 공급되어야 하는 문제점이 있다. 이에 따라 탈착에 의한 용제회수는 요구되는 에너지를 고려하여 최적의 탈착조건을 찾아야 경제적인 회수가 가능한 것으로 보고되고 있다(Lee 등, 2012).

Fig. 4는 입상 하이드로탈사이트를 사용한 회분식 탈착 실험으로 알카리 약품에 의한 탈착 특성을 평가한 것이다.

알카리 조건에서의 탈착율을 평가하기 위하여 NaOH 농도를 0.5% ~ 20%까지 단계적으로 조정하면서 탈착율을 검토하였다. 20% NaOH 농도에서 최고의 탈착율인 80.4%를 나타내었지만, 비경제적인 공정 운영이 불가피할 정도의 강한 알카리성을 나타내므로, 73~80%의 탈착율을 나타낸 5~10% NaOH 농도가 가장 적합할 것으

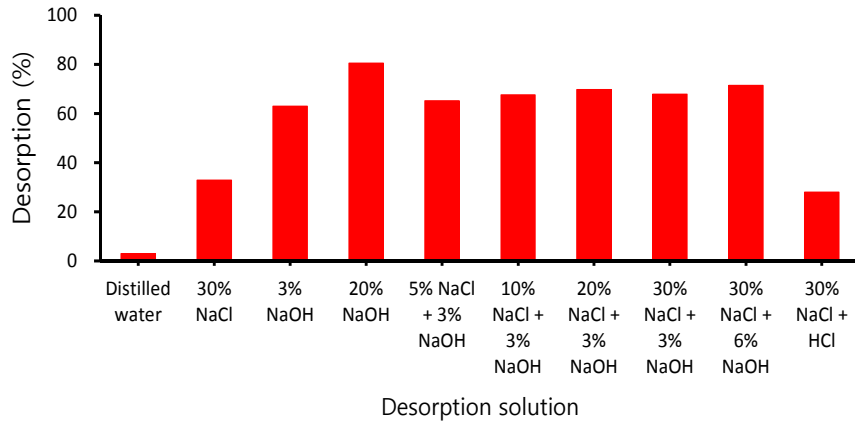


Fig. 3. Desorption properties with different types of desorption solution.

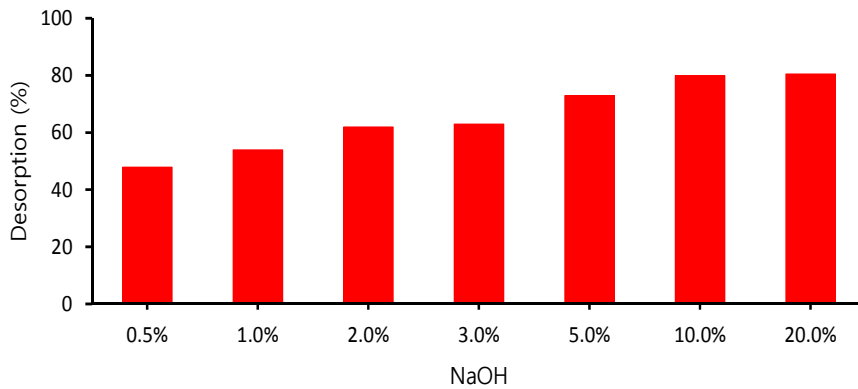


Fig. 4. Desorption with the adjustment of alkaline concentration.

로 판단되었다.

이상에서 검토한 바와 같이 안전한 공정 운전과 유지 관리 및 약품사용에 따른 경제성 측면 등을 종합적으로 고려할 때 하이드로탈사이트류에 흡착된 비소화합물을 위한 최적의 탈착 약품은 10~20% NaCl + 5~10% NaOH의 조합으로 판단할 수 있었다.

3.3. 산화 특성

비소는 유기 및 무기형태가 동시에 존재하지만, 지하수에서는 무기형태가 훨씬 많으며, 독성이 더 강하다. 무기 비소는 산화와 환원 조건에 따라 3가와 5가의 비소가 존재하고, 모두 pH에 의해 결정되는 4가지 다른 화학종이 있다. 3가 비소의 경우 중성 pH 조건에서 0가의 H_3AsO_3

로 존재하므로 쉽게 제거되기가 어렵고, 5가 비소는 총 전하가 -1과 -2인 $H_2AsO_4^-$ 와 $HAsO_4^{2-}$ 가 우세한 화학종이므로 효과적인 제거가 가능함에 따라 3가 비소는 산화제인 염소나 과망간산염 같은 산화제를 첨가하여 5가 비소로 변환시킴으로써 처리가 용이하게 된다.

초기 As (III) 농도를 약 1.7 mg/L로 인공 조제한 후, As (III)를 As (V)로 산화하기 위하여 산화제로 $KMnO_4$ 를 사용한 산화 실험 결과를 Fig. 5에 표시하였다.

산화제로 사용된 $KMnO_4$ 의 주입량을 5%에서 단계적으로 증가시켜 $KMnO_4$ 의 주입량이 40%가 될 때까지 산화율이 18.2%에서 98.9%까지 증가하였으나, $KMnO_4$ 의 주입량이 50%가 되자 오히려 산화율이 95.9%로 감소되는 것으로 나타났다.

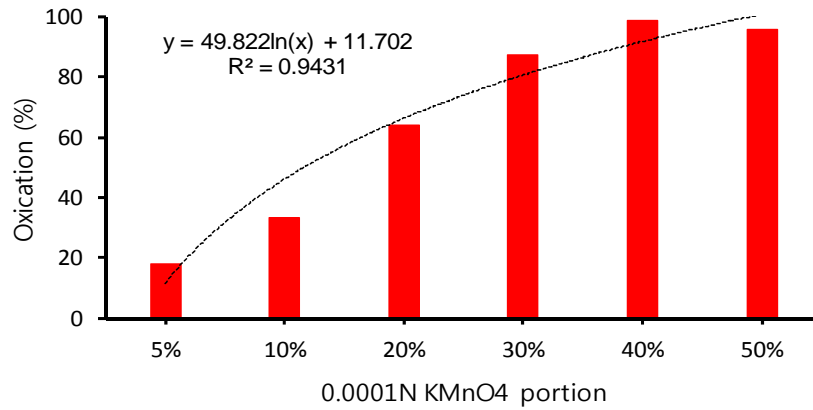


Fig. 5. Oxidation properties of As (III) with variable concentration of 0.0001 N KMnO₄ for synthetic water.

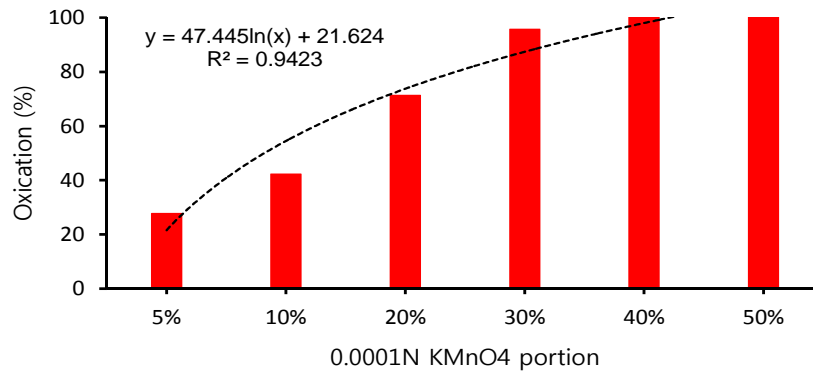


Fig. 6. Oxidation properties of As (III) with variable concentration of 0.0001 N KMnO₄ for underground water.

Fig. 6은 초기 As (III) 농도를 약 1.7 mg/L가 되도록 지하수에 첨가하여 조제한 후, 산화제로 KMnO₄를 사용하여 As (III)를 As (V)로 산화 실험한 결과다.

인공 조제수에 KMnO₄의 주입량을 변화시켜 산화율을 평가한 Fig. 5와 같이 지하수를 대상으로 동일한 실험을 하였을때도 유사한 경향을 나타냈다. 인공 조제수에서와 달리 전체적으로 산화율이 조금 높게 나타났는데, 이는 지하수내에 이미 환원상태로 존재해 있던 As (III)가 추가적으로 산화되어 산화율이 높게 나타난 것으로 판단되었다.

실제 현장의 수처리과정에서 3가 비소는 5가 비소로 산화시키는 것이 개별 단위공정의 효율을 증대시키고, 최적의 운영 조건을 만족시키는 것에 필수적이라고 할 수 있다. 산화제로는 유리염소, 차아염소산염, 과망간산

염, 과산화수소 오존 등이 적합한 것으로 보고되었고, 다른 산화제인 이산화염소, Monochloramin 및 UV는 As (III)의 산화에 효과적이지 못한 것으로 보고되었다 (Chang 등, 2006).

산화제로 KMnO₄를 검토한 바와 같이 KMnO₄의 주입은 As (III) 당량대 당량으로서 약 40% 전후에서 As (III)의 완전한 산화를 기대할 수 있었다.

4. 결론

하이드로탈사이트류를 흡착제로 사용하는 흡착 공정을 설계하기 위한 기초 연구로 As (V)의 탈착 및 As (III)의 산화 특성을 평가한 결론은 다음과 같다.

1. 하이드로탈사이트류는 As (III)의 평형 흡착량이

6.2 mg-As (III)/g, As (V)는 103 mg-As (V)/g을 나타내어 As (V)의 흡착제로 적합하였다.

2. NaOH 농도를 0.5~20%까지 단계적으로 변화시키면서 알칼리성 조건하에서의 탈착율을 평가하여 20% NaOH 농도에서 최고 80.4%의 탈착율을 나타냈지만, 경제적 운전 조건인 5~10% NaOH에서도 73~80%의 탈착율을 나타내어 적절한 조건으로 판단되었다.

3. 공정 운전과 유지관리 및 경제성 등을 종합적으로 고려한 최적의 탈착 용액은 10~20% NaCl + 5~10% NaOH 조합이었다.

4. As (III)의 산화제로 0.0001 N KMnO4를 5~40%로 단계적으로 증가할 경우 18.2~98.9%의 산화율을 나타냈으나, As (III) 당량을 고려할 경우 약 40% 전후가 적절하였다.

REFERENCE

Chang, Y. Y., Kim, K. S., Song, K. H., Yang, J. K., 2006, Optimal concitions for As(III) removal by filtration system packed with different ratio of iron-coated sand manganese-coated sand, J. Kor. Soc. Envi. Eng., 28(11), 1186-1191.

Choi, H., Park, S. K., Kim, D. S., Kim, M. H., 2010, Risk assessment of arsenic in agricultural products, Kor. J. Envi. Agri., 29(3), 266-272.

Choi, Y. M., Choi, W. H., Kim, J. H., Park, J. Y., 2009, Adsorption of arsenate on the synthesized layered double hydroxide materials, J. Kor. Soc. Civil Eng., 29(1B), 91-96.

Jung, Y. I., Lee, W. C., Cho, H. G., Yun, S. T., Kim, S. O., 2008, Adsorption of arsenic onto two-line ferrihydrite, J. Miner. Soc. Kor., 21(3), 227-237.

Jung, Y. J., 2008, The effect of phosphate desorption solution on LDH(Layered Double Hydroxide) desorption,

J. Kor. Soc. Wat. Qual., 24(6), 670-675.

Jung, Y. J., Min, K. S., 2005, Phosphorus adsorption by layered double hydroxide, J. Kor. Soc. Wat. Waste., 19(4), 404-410.

Kim, B. K., Chang, Y. Y., Yang, J. K., 2011, Continuous removal of As(III) by filter media coated with iron and manganese oxides, J. Kor. Soc. Wat. Sci. Tech., 19(2), 69-76.

Kim, S. D., Oh, Y. J., 2000, Mathematical modelling of phenol desorption from spent activated carbon by acetone, J. Kor. Soc. Envi. Eng., 22(12), 2115-2123.

Kiso, Y., Jung, Y. J., Yamada, T., Nagai, M., Min, K. S., 2005, Removal properties of arsenic compounds with synthetic hydrotalcite compounds, Wat.Sci.Tech.: Wat. sup., 5(5), 75-81.

Kiso, Y., Jung, Y. J., Yamamoto, H., Oguchi, T., Kuzawa, K., Yamada, T., Kim, S. S., Ahn, K. H., 2010, The effect of co-existing solutes on arsenate removal with hydrotalcite compound, Wat. Sci. Tech., 61(5), 369-373.

Lee, S. W., Na, Y. S., An, C. D., Lee, M. G., 2012, Comparison of desorption characteristics of water vapor on the types of zeolites, J. Env. Sci., 21(12), 1463-1468.

Park, Y. R., Hong, S. H., Kim, J. H., Park, J. Y., 2012, Arsenic removal using the surface modified granular activated carbon treated with ferric chloride, J. Kor. Soc. Wat. Waste., 26(1), 77-85.

Yang, L., Dadwhal, M., Shahrivari, Z., Ostwal, M., Liu, P. K. T., Sahimi, M., Tsotsis, T. T., 2006, Adsorption of arsenic on layered double hydroxides: Effect of particle size, Ind. Eng. Chem. Res., 45, 4742-4751.

Yu, M. R., Yang, J. K., Chang, Y. Y., 2008, As(III) oxidation and phenol adsorption by the activated carbon impregnated with Mn oxide, J. Kor. Soc. Envi. Eng., 30(4), 423-439.