

알루미늄 슬러지 기반 흡착제를 이용한 수용액상 불소 및 비소 흡착에 관한 연구

이준학^{1,2} · 지원현¹ · 이진수¹ · 박성숙² · 최궁원² · 강찬웅³ · 김선준^{2*}

¹한국광해관리공단, 광해방지연구소, ²한양대학교 공과대학 자원환경공학과, ³(주)골든엔지니어링

A Study of Fluoride and Arsenic Adsorption from Aqueous Solution Using Alum Sludge Based Adsorbent

Joon Hak Lee^{1,2}, Won Hyun Ji¹, Jin Soo Lee¹, Seong Sook Park², Kung Won Choi², Chan Ung Kang³ and Sun Joon Kim^{2*}

¹Institute of Mine Reclamation Technology, Mine Reclamation Corporation 2, Wonju 26464, Republic of Korea

²Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

³Golden Engineering CO, LTD, Seoul 05836, Republic of Korea

(Received: 5 October 2020 / Revised: 27 November 2020 / Accepted: 1 December 2020)

An Alum-sludge based adsorbent (ASBA) was synthesized by the hydrothermal treatment of alum sludge obtained from settling basin in water treatment plant. ASBA was applied to remove fluoride and arsenic in artificially-contaminated aqueous solutions and mine drainage. The mineralogical crystal structure, composition, and specific surface area of ASBA were identified. The result revealed that ASBA has irregular pores and a specific surface area of $87.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ on its surface, which is advantageous for quick and facile adsorption. The main mineral components of the adsorbent were found to be quartz(SiO_2), montmorillonite($(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) and albite($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$). The effects of pH, reaction time, initial concentration, and temperature on removal of fluoride and arsenic were examined. The results of the experiments showed that, the adsorbed amount of fluoride and arsenic gradually decreased with increasing pH. Based on the results of kinetic and isotherm experiments, the maximum adsorption capacity of fluoride and arsenic were 7.6 and 5.6 mg g^{-1} , respectively. Developed models of fluoride and arsenic were suitable for the Langmuir and Freundlich models. Moreover, As for fluoride and arsenic, the increase rate of adsorption concentration decreased after 8 and 12 hr, respectively, after the start of the reaction. Also, the thermodynamic data showed that the amount of fluoride and arsenic adsorbed onto ASBA increased with increasing temperature from 25°C to 35°C, indicating that the adsorption was endothermic and non-spontaneous reaction. As a result of regeneration experiments, ASBA can be regenerated by 1N of NaOH. In the actual mine drainage experiment, it was found that it has relatively high removal rates of 77% and 69%. The experimental results show ASBA is effective as an adsorbent for removal fluoride and arsenic from mine drainage, which has a small flow rate and acid/neutral pH environment.

Key words : Alum sludge, adsorption, mine drainage, fluoride, arsenic

본 연구에서는 정수 처리장 침전지에서 채취한 알루미늄 기반의 슬러지를 수열합성 방법으로 흡착제(Alum Sludge Based Adsorbent, ASBA)를 제조하고, 이를 인공 수용액 및 광산배수 내 불소와 비소의 제거에 적용하여 ASBA의 흡착 특성을 평가하였다. ASBA의 광물학적 결정 구조, 구성 성분 및 비표면적을 조사한 결과, ASBA는 표면에 불규칙한 기공과 $87.25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 의 비표면적을 갖는 흡착에 유리한 구조로 나타났다. ASBA를 구성하는 주요 광물 성분은 석

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 original work is properly cited.

*Corresponding author: nnsjkim@hanyang.ac.kr

영(SiO_2), 몬토릴로나이트($(\text{Al,Mg})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 알바이트($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)임을 확인하였다. 다음으로 회분식 흡착실험을 수행하여 pH, 흡착 반응시간, 초기 농도 및 온도 등의 인자가 ASBA를 활용한 불소와 비소 흡착에 미치는 영향을 살펴보고자 하였다. 실험 결과, 용액의 pH 환경이 염기 영역으로 갈수록 불소와 비소의 흡착률은 감소하는 경향을 보였으며, 흡착제의 영전하점은 pH 7 부근으로 나타났다. 등온 흡착실험을 통해 확인한 불소와 비소의 최대 흡착량은 각각 7.6mg g^{-1} , 5.6mg g^{-1} 이었고, 동적 흡착실험에서 불소와 비소는 반응이 시작한 후 각각 8h, 12h이 경과하면서 흡착농도의 증가율이 감소하는 것으로 나타났다. 한편 흡착평형 실험을 통한 ASBA의 흡착 메커니즘을 알아본 결과, 불소와 비소의 흡착은 Langmuir 등은 흡착모델 및 Freundlich 등은 흡착모델과 높은 상관관계를 가지며 일치하는 경향을 보여주었다. 또한 열역학적 연구에서는 25°C 부터 35°C 까지의 온도 증가에 따른 불소와 비소의 흡착 양상을 실험하여, 양의 값을 갖는 열역학적 상수 ΔH° 와 ΔG° 을 도출함으로써 ASBA의 흡착 특성은 흡열반응이자 비자발적인 반응임을 검증하였다. 재생실험 결과, ASBA는 1N NaOH를 이용하여 재생 가능하였으며, 광산배수를 이용한 불소와 비소의 흡착실험에서 각각 77%, 69%로 비교적 높은 제거율을 보여 현장 적용 가능성을 지닌 것을 알 수 있었다. 분석 결과를 종합하여 볼 때, 소규모 유량을 가지며 pH 환경이 산·중성 영역인 광산배수 내 불소와 비소가 흡착되어 제거되는 데 흡착제로서 ASBA가 효과적임을 제안한다.

주요어 : 알립 슬러지, 흡착, 광산배수, 불소, 비소

1. 서 론

국내 휴·폐광산에서 유출되는 광산배수의 상당량은 pH가 낮고, 철을 비롯한 다양한 중금속으로 오염되어 있어, 광산 지역 인근 생태계와 주민 건강에 심각한 위협이 되고 있다(Yang *et al.*, 2015). 이러한 광산배수의 유해성은 주로 폐광산의 구성 암석에 포함된 황철석의 산화 및 중금속의 용출에 기인하는데, 광산배수에 함유된 유해 물질은 자연적으로 정화되지 못한 채 폐광 주변 하천과 토양에 지속적으로 부정적 영향을 미치고 있다(Jeffrey *et al.*, 2019). 오늘날 폐광 지역의 광산배수 관리 문제는 여전히 유효하며, 따라서 이는 시급히 해결해야 할 과제이다.

광산배수에는 여러 가지 오염 인자가 용존되어 있으며 이 중 불소와 비소는 주변 환경에 따라 용출되는 형태와 농도가 상이하여, 현장에 적합한 처리법이 각기 다르게 요구된다. 현재 국내 정수 처리 과정에는 응집/침전법, 이온교환법, 흡착법, 역삼투법, 전기투석법 등 불소와 비소를 제거하는 다양한 방법이 활용되고 있다(Jung and park, 2019; Kim *et al.*, 2010). 하지만 이들 기술 대부분은 높은 초기 비용과 유지 관리 비용, 상대적으로 낮은 처리율을 이유로 접근성이 떨어지는 광산 지역에 적용하기에 어려움이 따른다. 반면 흡착법의 경우 다른 제거 기술보다 오염 원소 제거의 선택성이 높고, 적은 에너지가 소용되며 설계 및 유지 관리가 용이한 장점이 있다. 이러한 이유로 최근 학계에서는 흡착법을 이용한 중금속 제거 관련 연구가 활발히 진행되고 있으며(Tommi *et al.*, 2017), 특히 알루미늄 산화물을 각각 폴리염화비닐(PVC)과 이산화

티탄(TiO_2)에 고정화한 흡착제를 이용하여 수용액상 불소와 비소를 흡착 제거하는 연구가 진행되는 등 알루미늄 산화물을 이용한 불소와 비소의 흡착 연구도 진행되었다(You *et al.*, 2014; Min *et al.*, 2012).

광산배수에서 용출되는 오염 원소는 통상적으로 그 지역의 지질학적 특성과 밀접한 관련이 있다. 예를 들어 광산 지역에서 불소는 빙정석(Na_3AlF_6), 형석(CaF_2) 등의 광물로부터 용해되어 지표수에서 보다 높은 농도로 검출되는 경향이 있다(Jung *et al.*, 2008). 일반적으로 음용수 내 미량의 불소는 충치(dental caries)를 예방하는 데 이롭지만, 기준치 이상의 불소가 함유된 음용수를 장기간 섭취할 경우 불소침착증(fluorosis)이 유발되며, 고농도의 불소에 장기간 노출되면 신경 장애가 동반되는 것으로 알려져 있다(Kim *et al.*, 2013).

한편 자연계에서 비소는 산소, 염소, 황 등과 결합된 다양한 화합물 형태로 존재한다. 비소의 경우 계관석(AsS), 옹황(As_2S_3), 유비철석(FeAsS) 등의 광물을 포함한 암반에서 용해되어 검출되며, 그 중 유비철석은 광산 지역에서 발견되는 대표적 광물이다. 비소의 경우 인체의 간, 신장, 피부에 영향을 미치며, 지속적으로 노출되었을 때 암과 심혈관 질환 발병률을 높이는 독성 원소로 알려져 있다(Kim, 2005).

앞서 설명한 불소와 비소의 특성으로 인해 세계 보건 기구(WHO)는 불소와 비소의 과다 섭취를 방지하는 차원에서 두 이온의 음용수 내 허용 기준을 각각 1.5 , 0.01 mg L^{-1} 이하로 권장하고 있다(WHO, 2017). 또한 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률은 불소와 비소 이온의 배출수 허용 기준을 청정 지역에 대해 각각 3 , 0.05 mg L^{-1} 이하로 규정하고 있다(Ministry of

environment, 2020). 그러므로 광산 지역에서 유출되는 일정 농도 이상의 불소와 비소는 인근 주민 건강 안전 및 수생태계 보전을 위하여 제거가 필수적이다.

본 연구의 목적은 정수 처리장에서 채취한 알루미늄 슬러지를 수열합성하여 흡착제를 제조한 후, 인공 수용액과 실제 광산배수 내 함유된 불소와 비소를 흡착하는 능력 및 흡착 특성을 분석하고자 하였다. 따라서 X선 회절분석, X선 형광분석, 주사전자현미경 관찰을 진행하였고, 알람 기반 흡착제의 광물학적 구성 성분과 결정 구조 분석을 수행하였다. 또한 반응시간, pH 환경, 초기 농도 및 온도 조건 등 각종 변수를 달리하여 흡착제를 이용한 불소와 비소의 흡착 과정을 살펴 보았다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

본 연구에서 흡착제의 원료가 된 알루미늄 기반의 슬러지는 정수 처리 시설 침전지에서 확보하였으며, 채취한 슬러지는 유압 탈수 장치를 거쳐 수분을 제거한 후 테시케이터에 보관하여 활용하였다. 또한 흡착질로 이용한 불소와 비소(V)의 경우 불화나트륨(NaF, 99.9%, Sigma Aldrich)과 아비산나트륨(KH_2AsO_4 , 99.9%, Sigma Aldrich)으로 각각 표준용액 1000mg L^{-1} 를 제조하여 용도에 맞게 희석한 후 사용하였다. pH 환경 조성은 1N 질산(HNO_3 , Sigma Aldrich)과 수산화나트륨(NaOH, Sigma Aldrich)을 사용하여 수행하였다. 실제 광산배수에 용존된 불소와 비소의 흡착률 분석을 위하여 충북 $\Delta\Delta$ 광산에서 채취한 광산배수를 사용하였고, 광산배수의 수질 분석 결과는 Table 1에 수록하였다.

2.2. 흡착제 제조

흡착제는 정수 처리 시설의 침전지에서 채취한 알루미늄 슬러지를 물을 용매로 하여 수열합성 과정을 거친 후, 구(球)의 형태로 성형 및 건조하여 사용하였다.

우선 흡착제 제조를 위하여 건조한 알루미늄 기반의 슬러지 1kg과 증류수 400mL를 500mL 비커에 담은 후

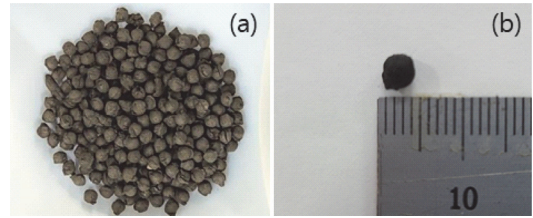


Fig. 1. A photograph (a) and size (b) of the adsorbent (ASBA) prepared in this work.

100°C , 100rpm 조건에서 2h 동안 충분히 교반하였다. 이러한 수열합성 과정을 거치며 증류수는 모두 증발하였고, 남은 슬러지는 다음 사용 시까지 80°C 조건의 건조기에 보관하였다.

다음으로 제조된 분말과 일정량의 증류수를 혼합하여 구형의 성형 틀에 주입하여 20~60% 범위의 수분 함량을 유지하도록 성형하였고, 구형으로 성형한 혼합물은 500°C 조건에서 1h 이상 건조시켜 흡착제를 완성하였다.

Fig. 1에 제시한 바와 같이 건조가 완료된 구 형태의 흡착제는 평균 입경 3~4mm 분포를 보였으며, 이를 편의상 알루미늄 기반의 흡착제(Alum Sludge Based Adsorbent, ASBA)라고 명명하였다.

2.3. 흡착제 특성 분석

ASBA의 광물학적 결정성 및 구성 원소를 알기 위하여 X선 회절분석기(XRD, D8 Focus, Bruker, Germany)와 X선 형광분석기(XRF, ZSX PrimusIV, Rigaku, Japan)를 이용하였다. XRD 분석은 40KV, 40mA 조건에서 주사선 Cu-K α 를 사용하였으며, 주사 속도는 $0.5^\circ/\text{min}$, 주사간격 0.05° , 2θ $10\sim 70^\circ$ 구간을 분석하였다. 그리고, 주사전자현미경 관찰 및 에너지 분광 분석(SEM-EDS, Supra40, Carl Zeiss, Germany)을 수행함으로써 흡착제의 흡착량을 결정짓는 주요 요소인 표면 상태와 구성 원소를 파악하였다.

마지막으로 흡착제의 공극 구조 및 크기 분포를 조사하기 위하여 비표면적 측정기(BET, 3Flex, Micromeritics, USA)를 사용하였다. 비표면적과 공극의 크기 분포는 500°C 상에서 24시간 동안 흡착제의 수분 및 가스를 제거한 후, 질소를 흡·탈착시키는 방식으로 측정하였다.

2.4. 흡착실험

ASBA를 이용한 불소와 비소의 흡착실험은 pH, 반

Table 1. The chemical composition of the $\Delta\Delta$ mine drainage (unit: mg L^{-1})

Mine	pH	F	As	Mn	Zn	Ni	Cd	Al	Fe
$\Delta\Delta$ mine	7.9	5.2	0.13	0.5	1.05	0	0.01	- ^a	0

^aBelow detection limit

응시간, 초기 농도 및 온도의 변화에 따른 각 원소의 흡착량을 관찰하는 방식으로 진행하였다.

실험은 불소와 비소 표준용액 1000mg L⁻¹을 시험 목적에 맞게 희석하여 사용하였으며, 인공 수용액 2L에 흡착제 2g을 적용하여 고액비 1g L⁻¹를 유지하였다. 온도와 교반 조건은 온도 조절형 자력교반기를 이용하여 25°C하에서 120rpm으로 교반하며 흡착하였다.

반응이 종료된 용액은 여과지(0.45µm, Whatman, USA)를 사용하여 흡인 여과하였다. 분리된 용액 속 불소 이온의 농도는 SPADNS법(USEPA)을 기반으로 비색계(DR890, HACH, USA)를 통해 측정하였으며, 비소 이온의 농도는 ICP-OES(iCAP 7400, Thermo scientific, USA)를 이용하여 각각 정량 분석하였다. 모든 실험은 3회 반복 수행하여 평균값과 오차를 그래프에 명시하였다.

본 연구에서는 ASBA와 불소 및 비소 사이의 흡착 평형 실험 결과를 Langmuir 등은 흡착식을 나타내는 (Eq. 1)과 Freundlich 등은 흡착식을 나타내는 (Eq. 3)에 적용하여 흡착 특성을 분석하였다.

먼저 Langmuir 등은 흡착식은 흡착질이 흡착제에 단분자층을 형성하며 흡착된다는 가정을 기본 전제로 하는 모델이다(Shima and Valeh, 2019).

$$q_e = \frac{q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0} \quad (\text{Eq. 2})$$

이때 q_e 는 평형 상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 질량(mg g⁻¹), q_m 은 최대 흡착량(mg g⁻¹), C_e 는 흡착질의 용액상 평형농도(mg L⁻¹), K_L 은 흡착제에 대한 흡착질의 친화도를 나타내는 Langmuir 상수(L mg⁻¹)이다(Wu *et al.*, 2010). Langmuir 등은 흡착식에서는 흡착제가 흡착질에 가지는 친화도를 무차원 분리 상수 R_L 를 통해 가능할 수 있으며, R_L 의 산정은 (Eq. 2)를 이용하였다. 이때 C_0 는 흡착제의 이론적 최대 흡착량(mg L⁻¹)을 나타내며 보통 R_L 값의 범위에 따라 비친화적($R_L > 1$), 친화적($0 < R_L < 1$), 비가역적($R_L = 0$)으로 구분된다(Lee and Park, 2019).

한편 Freundlich 등은 흡착식의 경우 흡착열이 표면 덮임에 따라 지수적으로 감소한다는 다층 흡착 모델이다(Shima and Valeh, 2019).

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. 3})$$

이때 K_F 값은 Freundlich 상수(L mg⁻¹), n 은 흡착 강도를 나타내는 상수로 표현되며, 일반적으로 n 값이 2 이상일 때 흡착이 용이하게 일어나는 반면, n 값이 1 이하인 경우 난흡착성 물질로 평가된다(Kim *et al.*, 2019).

2.5. 영전하점(Point of Zero Charge) 측정

ASBA의 영전하점을 측정하기 위하여 고형물 첨가 방법(Solid addition method)을 사용하였다. 실험은 0.1M 농도의 질산칼륨(KNO₃) 용액을 제조하여 100mL 비커에 45mL씩 소분하였다. 이렇게 준비된 용액은 산성을 띠는 0.1M 질산(HNO₃)과 염기성을 띠는 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 용액의 pH(pH₀) 환경을 3부터 9까지 조절하였다. 이처럼 pH 환경을 달리한 용액에 질산칼륨 용액을 더 첨가하여 총량이 50mL가 되도록 유지하였다. 다음으로 각각의 용액에 ASBA 0.1g을 각각 투여, 48시간 동안 교반한 후 pH를 측정하였다(pH_{eq}). 이러한 실험 과정으로 초기 pH₀와 평형 pH_{eq}의 차이가 0이 되는 지점(ΔpH = pH₀ - pH_{eq})을 계산하여 영전하점(pHpzc)을 측정하였다(Mall *et al.*, 2006).

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제 특성

알루미늄 기반의 슬러지를 수열합성하여 제조한 흡착제의 광물학적 결정 구조 및 구성 성분을 파악하기 위한 XRD, XRF 분석 결과를 Fig. 2와 Table 2에 나타내었다. XRD 분석 결과 석영(2θ=27°), 몬모릴로나이트(2θ=19°), 알바이트(2θ=28°)와 관련된 피크가 검출되었다. 그리고 XRF 분석 결과 ASBA는 Al₂O₃가 42.79 wt.%로 가장 높은 함량을 보였고, 두 번째로 SiO₂가 12.97 wt.%로 나타났으며, 기타 다양한 산화물로 구성되어 있음을 확인하였다. 두 분석을 진행하며 광물학적 특징, 즉 광물의 결정 구조 및 구성 성분이 일치하는 경향을 알 수 있었다. 특히 알바이트 결정 구조의 검출은 알루미늄 슬러지에 함유된 알루미늄, 칼슘, 나트륨, 규산염 등의 성분이 침전되어 형성된 것으로 사료된다.

SEM-EDS를 통해 흡착제 표면 상태와 구성 원소 분포를 확인한 결과, 흡착에 유리한 구조인 거친 표면과 불규칙한 균열이 관찰되었으며, 산소 23.03 wt.%, 알루미늄 40.37 wt.%, 탄소 8.73 wt.%, 규소 13.80

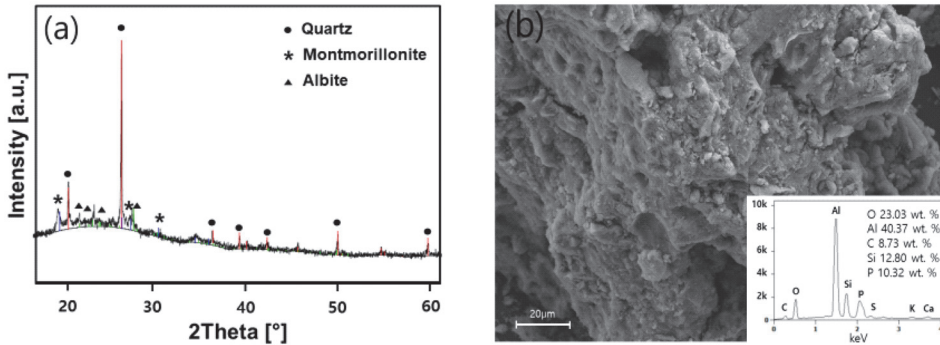


Fig. 2. (a) X-ray diffraction patterns and (b) SEM-EDS data of ASBA.

Table 2. Composition of ASBA analyzed by X-ray fluorescence (XRF)

Components	Composition, (wt.%)	
	ASBA	
Al ₂ O ₃	42.79	
SiO ₂	12.97	
P ₂ O ₅	4.1	
MnO	0.82	
Fe ₂ O ₃	2.03	
CO ₂	34.21	
Cl	0.31	

wt.%, 인 10.32 wt.%이 검출되었다. 이때 검출된 높은 함량의 탄소는 정수 처리장 슬러지에 함유된 다량의 유기물에 의한 것으로 판단된다.

또한 본 연구에서는 ASBA의 BET 분석 결과를 알루미늄 산화물을 기반으로 하는 다른 흡착 물질과 비교하여 Table 3에 제시하였다. ASBA의 단위질량당 비표면적은 87.25m² g⁻¹로서 다른 알루미늄 기반의 흡착 물질과 비교하였을 때 상대적으로 낮은 값을 보였다.

3.2. pH의 영향

인공 수용액의 pH 환경이 불소와 비소의 흡착량에 미치는 영향을 알아보기 위해, pH 범위 3~9, 초기 불소 및 비소 농도 10mg L⁻¹의 용액을 제조하였다. 수용액과 흡착제의 비율은 1g L⁻¹로 하였으며, 0.1N

HNO₃과 NaOH를 이용하여 용액의 pH를 조절하였다. pH 영역에 따라 변화하는 불소와 비소의 흡착량은 Fig. 3(a)에, 흡착 반응 전후의 pH 변화를 측정하여 Fig. 3(b)에 도시하였다.

ASBA의 불소와 비소 흡착량은 pH 3 영역에서 각각 불소 3.3mg g⁻¹, 비소 2.2mg g⁻¹으로 최대 흡착량을 보였으며, 염기성으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 또 이러한 감소 경향은 비소 흡착 그래프에서 더욱 뚜렷하게 관찰되었다.

일반적으로 오염 이온종의 흡착에 pH가 미치는 영향은 흡착제 표면의 전하 상태와 흡착질 이온종의 산화 상태에 따라 달라진다(Kim *et al.*, 2010). 이에 ASBA의 표면 전하를 파악하고자 영전하점(point of zero charge, PZC)을 측정하여 Fig. 4에 제시하였다. 영전하점은 pH 7 부근으로 나타났는데, 영전하점 개념에 의하면 이는 용매의 pH 7을 기점으로 흡착제 표면의 전하가 전환됨을 의미한다.

Fig. 3(b)에 도시한 바와 같이 흡착 전후 용액의 pH 증가, 그리고 흡착제의 영전하점 위치를 종합할 때 불소와 비소에 대한 ASBA의 흡착은 리간드 교환기작(ligand exchange)을 통해 발생한다는 것을 유추할 수 있다. 나아가 반응 후 일어난 용액의 pH 증가는 흡착 과정에서 ASBA 표면에 존재하는 수산화이온(OH⁻)이 불소 및 비소 이온과 교환되며 교체된 OH기에 기인한 것으로 추정된다. 또한 영전하점 이상의 pH 환경 조건

Table 3. Comparison of BET surface, total pore volume and average pore size between diverse adsorbents

	BET surface area (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)	Reference
ASBA	87.25	0.11	36.44	This study
Granular adsorbent (SA-53-MC0)	113.00	0.23	-	Park <i>et al.</i> , 2013
ABC (Aluminum Based Composite)	237.40	-	-	Tian <i>et al.</i> , 2017
Alumina	102.07	0.19	53.29	Kim <i>et al.</i> , 2005

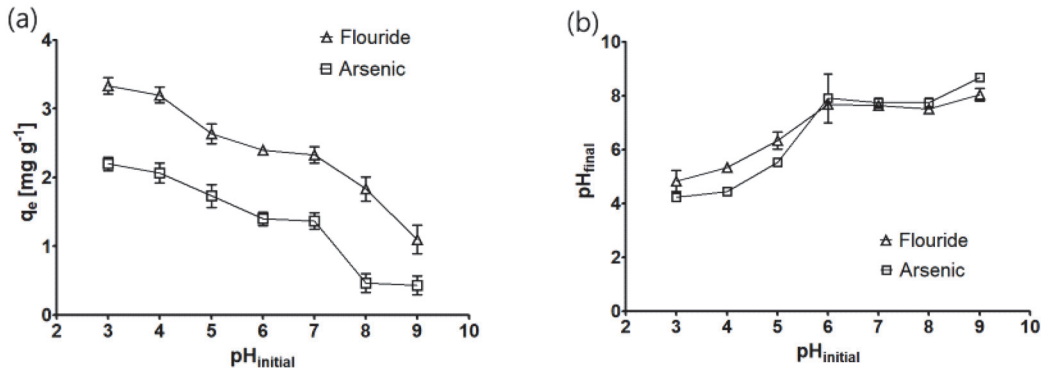


Fig. 3. (a) Effect of solution pH on the adsorption capacity of ASBA for fluoride and arsenic. (b) Change of pH range before and after adsorption reaction of ASBA.

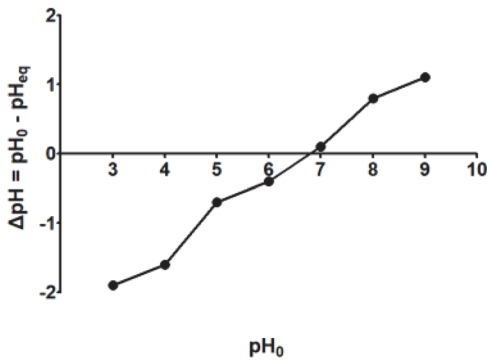


Fig. 4. Point of zero charge (pzc) determination of ASBA.

에서는 ASBA의 표면이 음전하를 띠게 되므로, 음이온인 불소 및 비소 이온과 흡착제 표면 사이에 정전기적 척력이 작용하여 흡착을 방해하는 것으로 판단된다.

3.3. 온도의 영향

ASBA의 반응온도에 따른 불소와 비소의 흡착량을 알기 위하여 25°C, 30°C 및 35°C 조건에서 흡착실험을 실시하였다. 흡착실험 결과, 불소와 비소의 흡착량은 온도가 높아질수록 증가하는 모습을 보였다. 그리고 도출된 결과값을 평형 상수와 온도 사이의 열역학적 관계를 나타낸 Van't Hoff 식에 적용하여 열역학적 상수들을 파악하였다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{Eq. 4})$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{Eq. 5})$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{Eq. 6})$$

Table 4. Thermodynamic analysis parameters for fluoride and arsenic adsorption onto ASBA

	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/Kmol)	ΔG° (kJ/mol)		
			25°C	30°C	35°C
Fluoride	26.90	86.00	1.25	0.82	0.50
Arsenic	6.57	15.77	1.87	1.80	1.57

흡착평형 상태에서 표준 Gibbs 자유 에너지의 변화 (ΔG°)와 흡착평형 상수 (K_c)는 (Eq. 4)의 관계를 가지며, 여기서 기체 상수 R 은 8.314 J/mol·K, T 는 절대 온도, 흡착평형 상수 K_c 는 q_e/C_e 로 정의된다. 또한 ΔG° 와 표준엔탈피 (ΔH°) 및 표준엔트로피 (ΔS°)의 관계는 (Eq. 5)로 표현된다. (Eq. 4)와 (Eq. 5)를 통해 절대 온도의 역수와 $\ln K_c$ 값 사이에 직선 관계가 형성되는 (Eq. 6)이 성립하게 되며, 이 직선 식의 기울기와 절편으로부터 ΔH° 와 ΔS° 를 각각 구하여 Table 4에 나타내었다 (Onyango *et al.*, 2009; Katal *et al.*, 2012).

ASBA의 불소와 비소에 대한 ΔH° 값은 각각 26.90(kJ/mol), 6.57(kJ/mol)로 양의 값을 보여 이 두 오염 원소와 ASBA의 흡착은 흡열 반응임을 알 수 있었다. 또한 ΔH° 와 ΔS° 의 값으로부터 도출한 온도별 ΔG° 의 값은 양의 값으로 나타나 흡착 반응이 비자발적임이 확인되었다 (Seo *et al.*, 2018).

3.4. 흡착 메커니즘

불소와 비소에 대한 ASBA의 흡착 메커니즘을 알기 위하여 다양한 초기 농도(10, 20, 50, 80, 100 mg L^{-1})를 가지는 불소 및 비소 용액 1L에 흡착제 1g을 투입하는 조건으로 흡착평형 실험을 진행하였다. 이어서 Langmuir와 Freundlich 등은 흡착식에 실험 결과를 적용하여 보았다.

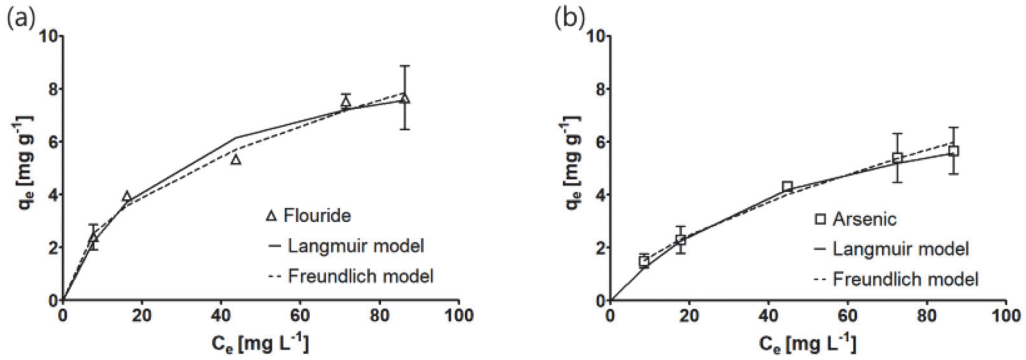


Fig. 5. The plots of Langmuir and Freundlich isotherm model for fluoride(a) and arsenic(b) adsorption over ASBA.

Table 5. Langmuir and Freundlich adsorption isotherm constants

	Langmuir model				Freundlich model		
	q_m	K_L	R_L	R^2	K_F	n	R^2
Fluoride	9.04	0.046	0.184	0.987	0.975	2.136	0.978
Arsenic	7.72	0.027	0.284	0.989	0.423	1.686	0.993

Table 5를 통해 알 수 있듯이 ASBA는 최대 흡착량 측면에서 비소보다는 불소에 대하여 우수한 흡착 성능을 나타내었다.

Fig. 5에 나타낸 것과 같이 ASBA의 불소 흡착 및 비소 흡착은 Langmuir 등은 흡착식과 Freundlich 등은 흡착식으로 유사하게 설명되며 Langmuir 등은 흡착식 분석을 통해 불소와 비소에 대한 ASBA의 이론적 최대 흡착량은 각각 9.04, 7.72mg g⁻¹이고, 무차원 분리상수 R_L 의 값이 불소와 비소 각각 0.184, 0.284로 도출되어 흡착제가 불소와 비소 흡착에 친화적인 것으로 확인되었다.

동역학적 실험에서는 초기 농도 10mg L⁻¹의 불소와 비소 용액을 제조하여 pH 6, 25°C, 120rpm 조건 하에서 24h 동안 시간의 변화에 따른 ASBA의 흡착량을 관찰하였다. 그 결과 불소와 비소는 각각 반응 시작 8h, 12h 이후부터 흡착량의 증가율이 감소하였고 관련한 그래프를 Fig. 6에 도시하였다.

마지막으로 흡착 전후 XRD 및 SEM-EDS 분석 결과, 불소와 비소를 함유하는 새로운 광물의 침전은 확인할 수 없었다. 이를 통해 ASBA를 이용한 불소와 비소의 흡착은 단순 표면 흡착과 공극 내로의 확산이 주요한 기작으로 작용한다고 판단된다.

3.5. 재생실험

흡착제의 재사용 가능성은 대규모 흡착 처리 과정에

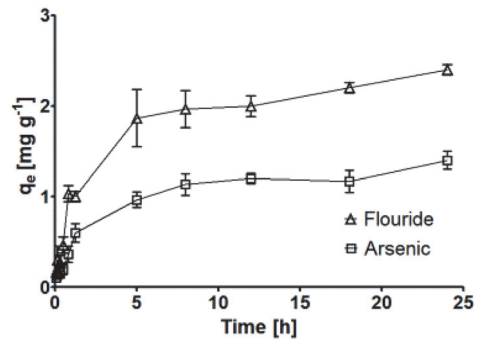


Fig. 6. Kinetic adsorption data of fluoride and arsenic adsorption onto ASBA.

서 공정의 경제성을 결정짓는 요소이므로 필수적으로 고려할 사항이다. 이에 본 연구에서도 불소와 비소 이온에 대해 동일한 ASBA를 사용하여 3회에 걸친 흡·탈착실험을 진행함으로써 재생 능력을 관찰하였으며, 그 결과를 Fig. 7에 제시하였다.

실험은 불소와 비소의 초기 농도를 각각 10mg L⁻¹로 하여 pH 6, 25°C, 120rpm 조건에서 고액비 20g L⁻¹로 24h 동안 수행하였다. 불소와 비소가 흡착된 ASBA를 1N NaOH 용액에서 24h 동안 반응시킨 결과 두 이온은 탈착되었고, 본 실험에 사용한 ASBA를 자연 건조시켜 앞선 흡착 과정을 동일하게 세 차례 반복하였다.

각 과정의 흡착률과 탈착률을 산정한 결과, 불소 흡착률(93% → 82%), 비소 흡착률(83% → 70%)으로 재생을 진행하면 할수록 흡착률이 소폭 감소하였으나, 여전히 70% 이상의 흡착률을 유지하는 것으로 나타났다.

반면 실험 반복 횟수가 증가함에 따라 탈착률은 높아지는 경향을 보였다. 이는 불소와 비소 이온이

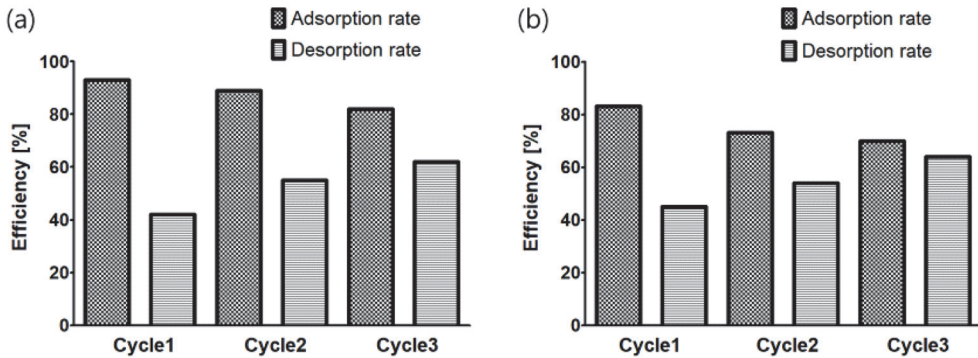


Fig. 7. Repetitive adsorption/desorption of fluoride(a) and arsenic(b) on ASBA.

ASBA 표면에 흡착되었는지, 공극 내로 확산되었는지에 따라 탈착 효과가 달라지는 것에 기인한다고 생각된다. 다시 말해 공극 내로 확산되어 흡착된 불소와 비소 이온은 공극 구조에 간혀 탈착이 용이하지 않아, 흡착실험이 반복됨에 따라 공극은 오염 이온으로 차츰 메워지게 된다. 이에 반하여 ASBA 표면에 흡착된 불소와 비소 이온의 경우 염기 용액에 의해 수월하게 탈착되어 흡착 사이트의 재생이 이루어진다. 따라서 실험을 거듭할수록 표면에 흡착되는 이온의 비율은 점차 증가하여 탈착률도 함께 높아지는 것으로 판단된다.

3.6. ASBA를 이용한 광산배수 내 불소 및 비소 흡착

ASBA의 현장 적용성을 알기 위하여 충북 △△광산에서 유출되는 광산배수 내 불소와 비소 흡착실험을 수행하였다. △△광산은 과거 중석과 물리브덴이 채광되던 폐금속 광산이다. 실험은 고액비 1g L⁻¹로 24h 동안 25°C에서 진행하였고, 광산배수의 수질 분석 결과는 Table 1에 제시하였다.

인공 수용액과는 달리 실제 광산배수에는 불소, 비소 이외에 다양한 양·음이온과 부유 물질이 존재하는 것으로 확인되었다. 구체적으로 흡착 전 △△광산 원수 속 불소의 농도는 5.2mg L⁻¹로 분석되었으며, 흡착 후 잔류 불소 농도는 1.2mg L⁻¹로서 제거율은 약 77%를 보였다. 또한 비소 농도는 흡착 전후 각각 0.13mg L⁻¹, 0.04mg L⁻¹로 나타나 약 69%의 제거율을 가지는 것으로 나타났다.

실험 결과를 분석하였을 때, ASBA의 불소와 비소 제거율은 인공 수용액에서보다 실제 광산배수에서 낮게 확인되었다. 이러한 결과는 흡착제의 영전하점, 즉 pH 7을 상회하는 광산배수의 pH로 인한 흡착제 표면의 흡착 사이트 감소와, 광산배수 내 용존된 불소 및

비소와 타 음이온이 흡착 사이트를 두고 벌이는 경쟁에 기인한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 정수 처리장 침전지에서 확보한 알럼 기반의 슬러지를 수열합성하여 흡착제(ASBA)를 제조하고, 이를 사용하여 인공 수용액 및 실제 광산배수에 용존된 불소와 비소를 흡착하여 보았다.

ASBA의 물리·화학적 특성을 파악하기 위하여 XRD, XRF, SEM-EDS, BET를 실시하였고, 동역학적 흡착실험과 등온 흡착실험을 수행하여 흡착제와 오염원소 간의 흡착 특성을 분석하였다. 또한 흡착제의 재생실험과 실제 광산배수를 이용한 흡착실험을 진행함으로써 ASBA의 경제성 및 현장 적용 가능성을 알아 보았다. 그 결과 다음의 주요 내용을 도출하였다.

1) ASBA는 표면에 다공성 구조를 가지며, 석영, 몬모릴로나이트, 알바이트 광물을 주 구성 광물로 하는 단위질량당 비표면적이 87.25m² g⁻¹인 물질이다.

2) ASBA의 불소와 비소 제거율은 pH 환경이 산성 영역으로 갈수록 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 실험 결과는 흡착제의 영전하점이 pH 7인 사실로 설명 가능하였으며, 반응 전후 증가하는 용액의 pH는 흡착제와 불소 및 비소 사이의 흡착이 리간드 교환기작을 통해 이루어짐을 알 수 있었다.

3) 불소와 비소에 대한 ASBA의 동역학적 흡착실험 및 등온 흡착실험 결과, 불소와 비소는 각각 반응시작 후 8h, 12h 이후부터 흡착농도의 증가율이감소하였으며, 두 이온 모두 Langmuir 등온 흡착식과 Freundlich 등온 흡착식 모델에 높은 상관관계를 가지며 일치하였다.

4) 흡착제의 재생 가능성을 평가하기 위하여 실시한

3회에 걸친 흡·탈착실험에서 불소와 비소는 각각 (93% → 82%), (83% → 70%)의 흡착률을 보였으며, 실험이 반복됨에 따라 흡착률은 소폭 감소하는 경향을 나타내었다.

5) 실제 광산배수를 대상으로 한 흡착실험에서 ASBA는 광산배수에 용존된 불소와 비소를 각각 77%, 69% 이상 제거하는 양상을 보이며, 청정 지역 배출수 허용 기준인 불소 3mg L^{-1} , 비소 0.05mg L^{-1} 이하를 모두 만족시켰다.

본 연구 결과, ASBA의 활용은 인공 수용액과 광산배수 내 용존된 불소와 비소를 동시에 흡착, 제거하는데 효과가 있을 것으로 사료된다.

사 사

본 논문은 한국광해관리공단 광해방지기술개발사업의 지원으로 수행되었습니다.

References

- Jeffrey, G., Paul, F., Ziemkiewicz, Louis, M. and McDonald. (2019) Acid mine drainage formation, control and treatment : Approaches and Strategies. *Extractive. Indus. Soc.*, v.6(1), p.241-249.
- Jung, Y.K. and Park, C.H. (2019) A Study on the Arsenic Adsorption Efficiency of ABA. *J. Korean. Urban. Environ.*, v.19, p.175-180.
- Jung, W.S., Ji, M.K., Lee, S.H., Eva, K., Amit, B., Kim, S.J. and Jeon, B.H. (2008) Adsorption of Fluoride Onto Granular Ferric Hydroxide. *J. Korean. Soc. Energy. Resource. Eng.*, v.45(5), p.441-447.
- Katal, R., Hasani, E., Farnam, M., Baei, M.S. and Ghayyem, M.A. (2012) Charcoal ash as an adsorbent for Ni(?) adsorption and its application for wastewater treatment. *Chem. Eng. Data.*, v.57, p.374-383.
- Kim, J.H., Park, H.J. and Jung, K.H. (2010) Fluoride Sorption Property of Lanthanum Hydroxide. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.32(7), p.714-721.
- Kim, J.H., Song, Y.M. and Kim, S.B. (2013) Fluoride Removal from Aqueous Solution Using Thermally Treated Pyrophyllite as Adsorbent. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.35(2), p.131-136.
- Kim, M.J. (2005) Arsenic Dissolution and Speciation in Groundwater: review paper. *Econ. Environ. Geol.*, v.38(5), p.578-597.
- Kim, Y.J., Choi, S.Y. and Kim, Y.H. (2019) Synthesis of Iron Oxide and Adsorption of Arsenic on Iron Oxide. *J. Environ. Sci. Inter.*, v.28(1), p.99-106.
- Kim, S.Y., Kim, J.H., Kim, H.J. and Cho, Y.S. (2005) A Study on the Removal of Low-concentration Fluoride-ion by Modified Alumina. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.27(3), p.247-252.
- Lee, J.I. and Park, S.J. (2019) Adsorption characteristics of calcined oyster shell for the removal of fluoride. *J. Korean. Soc. Environ. Eng.*, v.41(12), p.695-702.
- Mall, I.D., Srivastava, V.C., Kumar, G.V.A. and Mishra, I.M. (2006) Characterization and utilization of mesoporous fertilizer plant waste carbon for adsorptive removal of dyes from aqueous solution. *Colloid. Surface.*, v.278, p.175-187.
- Ministry of environment. (2020) Emission Acceptance Criteria <http://www.law.go.kr/lsInfoPdo?lsiSeq=176703#J34:0>.
- Min, K.C., Lee, S.M., Kim, K.H., Lee, H.Y., Yang, J.K. and Park, Y.J. (2012) Adsorption Characteristics of Arsenic on Composite Adsorbents using Recycled Aluminium Oxides and TiO₂. *J. Korean. Soc. Wat. Environ.*, v.28(2), p.197-201.
- Onyango, M.S., Leswif, T.Y., Ochieng, A., Kuchar, D., Otieno, F.O. and Matsuta, H. (2009) Breakthrough analysis for water defluoridation using surface-tailored zeolite in a fixed bed column. *Ind. Eng. Chem. Res.*, v.48, p.931-937.
- Park, N.Y., Bae, J.H., Lee, C.H. and Jeon, J.K. (2013) Extrusion of pellet-type adsorbents employed with alum sludge and H₂S removal performance. *Clean. Tech.*, v.19, p.121-127.
- Seo, E.J., Kim, M.J. and Park, S.J. (2018) Characteristics of a Thermal-treated Attapulgite for Fluoride Removal from Water. *J. Wat. Treat.*, v.26(3), p.37-46.
- Shima, B. and Valeh, A. (2019) Structural modification of nano bentonite by aluminum, iron pillarization and 3D growth of silica mesoporous framework for arsenic removal from gold mine water. *J. Hazard. Mater.*, v.378, p.549-574.
- Tian, Z., Gou, W., Zhang, Z., Lai, Y., Ye, S. and Li, J. (2017) Removal of fluorine ions from industrial zinc sulfate solution by a layered aluminum-based composite. *Hydrometallurgy*, v.171, p.222-227.
- Tommi, K., Jutta, L.Y., Satita, A., Tero, K. and Raisa, N. (2017) Arsenic Removal from Mine Waters with Soption Techniques. *Mine. Water. Environ.*, v.36, p.199-208.
- W.H.O, Guidelines for Drinking-water Quality, 4th Edition Incorporating the 1st addendum, 2017.
- Wu, F.R., Tseng, R.L. and Juang, R.S. (2010) A review and experimental verification of using chitosan and its derivatives as adsorbents for selected heavy metals. *J. Environ. Manage.*, v.91(4), p.798-806.
- Yang, J.S., Kwon, M.J., Park, Y.T. and Choi, J.Y. (2015) Adsorption of Arsenic from Aqueous Solutions by Iron Oxide Coated Sand Fabricated with Acid Mine Drainage. *Separation. Sci. Tech.*, v.50, p.267-275.
- You, H.N., Kam, S.K. and Lee, M.G. (2014) Preparation of PVC-Al(OH)₃ Beads Immobilized Al(OH)₃ with PVC and their Adsorption Characteristics for Fluoride Ion from Aqueous Solution. *J. Environ. Sci. Inter.*, v.23(5), p.887-893.