

철 및 망간코팅사를 분리 충전시킨 파일럿 여과시스템에 의한 3가 비소 제거

김광섭 · 송기훈 · 양재규 · 장윤영[†]

광운대학교 환경공학과

(2006년 4월 5일 접수, 2006년 9월 7일 채택)

Removal of As(III) by Pilot-Scale Filtration System Separately Packed with Iron-Coated Sand and Manganese-Coated Sand

Kwang-Seob Kim · Ki-Hoon Song · Jae-Kyu Yang · Yoon-Young Chang[†]

Department of Environmental Engineering, Kwangwoon University

ABSTRACT : Removal efficiency of As(III) was investigated with a pilot-scale filtration system packed with an equal amount(each 21.5 kg) of manganese-coated sand(MCS) in the bottom and iron-coated sand(ICS) in the top. Height and diameter of the used column was 200 cm and 15 cm, respectively. The As(III) solution was introduced into the bottom of the filtration system with a peristaltic pump at a speed of 5×10^{-3} cm/s over 148 days. Breakthrough of total arsenic in the mid-sampling position(end of the MCS bed) and final-sampling position(end of the ICS bed) was started after 18 and 44 days, respectively, and then showed a complete breakthrough after 148 days. Although the breakthrough of total arsenic in the mid-sampling position was started after 18 days, the concentration of As(III) in this effluent was below 50 ppb up to 61 days. This result indicates that MCS has a sufficient oxidizing capacity to As(III) and can oxidize 92 mg of As(III) with 1 kg of MCS up to 61 days. When a complete breakthrough of total arsenic occurred, the removed total arsenic by MCS was calculated as 79.0 mg with 1 kg MCS. As variation of head loss is small at each sampling position over the entire reaction time, it was possible to operate the filtration system with ICS and MCS for a long time without a significant head loss.

Key Words : As, Oxidation, Adsorption, Iron-Coated Sand, Manganese-Coated Sand

요약 : 망간코팅모래(MCS)와 철코팅모래(ICS) 21.5 kg씩 동량을 하부 및 상부층으로 2단 충전시킨 파일럿 규모의 여과시스템을 구성하여 3가 비소 함유 인공오염수 처리효율을 조사하였다. 파일럿 장치는 높이 200 cm와 내경 15 cm로 구성되어 있으며, 3가 비소 함유 인공 오염수의 반응기 칼럼내 유입은 peristaltic pump를 사용하여 선속도 5×10^{-3} cm/s로 상향류로 시켰으며 148일 동안 여과실험을 실시하였다. MCS 통과지점(중간유출수)과 ICS 통과지점(최종 유출수)에서의 총 비소의 파과는 각각 18일 및 44일 경과 후에 이루어졌고 그 이후 파과가 급격히 진행되었으며 148일이 지났을 때 완전파과가 발생하였다. 비록 MCS 층을 통과한 유출수에서의 총 비소 파과는 18일 경과 후에 나타났지만 유출수내의 3가 비소 농도는 61일 동안 50 ppb 이하로 나타났으며 이후에는 급격히 증가되어 나타났다. 이것은 칼럼에 충전된 MCS가 61일 동안 효과적으로 3가 비소에 대한 산화력을 나타내기 때문에 기인한 것이며 MCS 1 kg 당 3가 비소 92 mg을 산화처리 함을 나타낸다. 그리고 완전파과가 발생할 때 까지 MCS에 의해서 흡착된 총 비소의 양은 MCS 단위 kg 당 79.0 mg에 해당하였다. 운전기간 동안 반응탑내의 각 지점에서의 시간에 따른 수두의 변화는 크게 나타나지 않아서 ICS 및 MCS를 갖춘 여과시스템은 큰 수두손실 없이 오염수를 장기간 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 비소, 산화, 흡착, 철코팅모래, 망간코팅모래

1. 서론

수계 및 토양에서의 비소오염은 광산개발 후 방치된 휴·폐 금속광산 뿐 아니라, 비소함유 농약, 화학작용제, 비료, 정유 제품과 그리고 토양매립 폐기물 등과 같은 인위적인 요인과 기반암과 토양 및 미생물의 활동에 의한 자연적인 요인으로 발생한다.^{1,2)}

국내의 경우에도 산업 활동에 의한 비소오염이 보고되고 있으며 지하수의 고농도 비소오염의 심각성으로 인해 비소오

염에 대한 사회적인 관심이 증가하고 있다.^{3~5)} 경북 울진의 금장광산 등을 비롯한 많은 국내 휴·폐광산에서 광미나 폐석 등을 적절한 처리과정 없이 방치함으로 자연에 노출된 광석들이 산성비로 인해 비소가 용출되어 토양오염 우려기준을 초과하여 주변의 토양, 하천수, 지하수, 농경지를 오염시키는 상황이다.^{4,5)}

비소는 환경 특성에 따라 다양한 형태의 산화상태(+5, +3, 0, 그리고 -3)를 가지며 자연 환경상에서 무기비소는 대개 As(III) 및 As(V)로 존재하며 용존 As(III) 및 As(V)의 분포는 산화환원 포텐셜에 의존한다.⁶⁾ As(V)는 산화조건이 지배적인 환경 하에서 pH에 따라 $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$ 및 AsO_4^{3-} 등과 같은 deprotonated oxyanions 형태로 존재한다.⁷⁾ 반면

[†] Corresponding author

E-mail: yychang@kw.ac.kr

Tel: 02-940-5496

Fax: 02-918-5774

환원조건에서는 As(V)에 비해 상대적으로 독성이 큰 As(III)가 열역학적으로 안정하게 존재하며 pH에 따라 $H_3AsO_3^0$, $H_2AsO_3^-$, 및 $HA_2O_3^{2-}$ 등으로 존재한다.⁸⁾ 그렇지만 지하수와 함께 유동하는 과정에서 산화-환원 환경의 변화와 지하 매질과의 수리지구화학적 반응에 따라서 비소의 독성과 유동성이 변하며 산화 수질환경에서도 생물학적 작용에 의해 As(V)가 As(III)로 환원될 수 있음이 보고된 바 있다.⁹⁾ 혐기성 조건의 지하수 및 생물학적 활동이 강한 토양내부에서는 As(III) 및 As(V)가 동시에 존재할 수 있다.¹⁰⁾ 특히 As(III)는 As(V)보다 자연수내에서 이동성이 좋으며 수질처리 과정에서 제거가 어렵다.

비소로 오염된 토양 및 지하수를 복원하기 위한 기술로는 공침 및 침전, 이온교환, 활성알루미늄에 의한 흡착, 역삼투여과, 멤브레인 여과, 전기투석 등이 있다.^{11,12)} 그러나 이러한 기술들은 슬러지의 다량 발생 혹은 처리비용이 비싼 단점이 있으며 무엇보다도 이러한 방법들은 As(V) 제거에는 효과적이지만 As(III)를 처리하는 데는 한계를 지닌다.¹¹⁾ 따라서 이러한 As(III) 처리효율의 단점을 개선하기 위해서는 As(III)를 As(V)로 산화시키는 사전 산화단계를 첨가하여야 한다. As(III)는 O_2 , 염소, $KMnO_4$, H_2O_2 , 펜톤 산화, TiO_2 광촉매반응 및 O_3 산화 등과 같은 사전 산화과정에 의해서 As(V)로 전환될 수 있다.¹³⁾ 하지만 이러한 산화기술들은 산화속도가 느리거나 혹은 기술방법들이 명확하게 제시되어 있지 않으며, 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 방안으로서는, As(III)를 산화시키기 위한 여과재질로 망간코팅모래(MCS)와 As(V)를 흡착제거하기 위한 여과재질인 철코팅모래(ICS)를 단일 여과시스템 내에 동시에 사용하여 As(III) 및 As(V)를 동시에 처리할 수 있는 여과시스템 개발에 관한 연구가 진행되고 있다.¹⁴⁾ 본 연구에서는 MCS와 ICS를 동시에 충전시킨 여과시스템을 이용한 As(III) 함유 오염수 처리 연구에 목적을 두고, 먼저 MCS와 ICS를 파일럿 규모로 제조할 수 있는 방법 확립에 관한 연구와 이때 제조된 MCS와 ICS를 하부 및 상부에 2단으로 충전시킨 파일럿 규모의 여과시스템을 구성하여 As(III)를 As(V)로 효율적으로 산화시키고 As(V)를 흡착제거할 수 있는 처리공정을 연구하였다.

2. 실험재료 및 방법

실험에 사용한 모래는 주문진 여과사로 구입하여 물로 세척을 한 후 건조하여 철 및 망간코팅용 지지체로 사용하였다. 일정한 입경범위의 모래를 사용하기 위하여 표준 입도분리체를 사용하여 1.0~1.2 mm 범위의 모래를 분류하여 실험에 사용하였다. 모래표면의 불순물을 제거하기 위해 0.1 N HCl 용액으로 모래를 1차 세척한 후 사용하였다.

철코팅 모래를 제조하기 위해 철염으로는 $FeCl_3$ 를 사용하였으며 철 용액 및 모래가 함유된 슬러리의 pH를 NaOH 용

액을 사용하여 9.5~11.5 사이로 조정시키고, 주문진사와 코팅용액을 1.2 kg/L로 조절하여 Fig. 1의 파일럿 규모의 제조장치 내에 주입한 후, 회전속도를 30 rpm으로 조절하면서 외부 LPG를 공급받으며 회전하고 있는 파일럿 반응기 외벽을 가열하였다. 이때 가열상태의 반응기내에서는 코팅용액과 모래가 균일하게 교반되면서 코팅용액중의 수분이 증발과 동시에 반응기 내에서 생성되는 산화철 물질이 모래 표면에 코팅되는 반응이 진행된다. 약 30~40분 정도 가열 후, 대부분의 수분은 증발하고 반응기 내부에 1단계 모래표면의 산화철 코팅이 이루어지면 회전속도를 약간 감소시켜 약 15~20 rpm 조건에서 다시 1시간 정도 가열시키면서 모래표면에 코팅된 산화철의 안정화를 기한다. 망간코팅 모래를 제조하기 위해 망간염으로는 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Junsei chemical Co.)를 사용하였으며 망간 용액 및 모래가 함유된 슬러리의 pH를 NaOH 용액을 사용하여 7~8 사이로 조정하고, 주문진사와 코팅용액을 1.2 kg/L로 조절하면서 역시 담체제조 파일럿 장치를 사용하여 철코팅 모래 제조에서와 같은 공정으로 제조하였다. 제조한 ICS와 MCS중의 Fe 및 Mn의 함량 측정은 미국 EPA Method 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 전처리한 후, 얻어진 용액상 시료를 유도분극플라즈마 흡광광도계(ICP-AES)를 사용하여 측정하였다.

As 오염수를 처리하기 위해 설계 제작한 파일럿 규모의 반응공정(Reactive Sand Filtration Tower(RSFT)) 장치의 개략도가 Fig. 2에 나타나 있다. 이러한 반응장치를 이용한 처리공정은, 먼저 오염수가 유입되는 전단부에 MCS를 채워서 산화반응에 의해 As(III)가 As(V)로 전환되고 후단부에 ICS를 설치하여 전단에서 산화반응에 의해 산화수가 증가한 As(V)가 ICS에 의해 원활히 흡착 제거될 수 있도록 하였다. 산화부와 흡착부 두 단계로 이루어진 본 파일럿 장치는 높이 200 cm, 내경 15 cm의 원통형 아크릴로 구성되어 있으며, 내부에 MCS와 ICS는 동일 높이로 충전하였다. 유입부의 MCS 전방부에는 큰 입경의 모래를 채워 오염수의 균일한 유입과 MCS로부터의 현탁물질(SS) 침전에 의한 유입부 막힘 현상을 방지하였고 MCS와 ICS 층 사이에도 굵은 모래로 충전하여 두 반응부간 혼합방지와 균일한 유체의 흐름을 유도하였다.

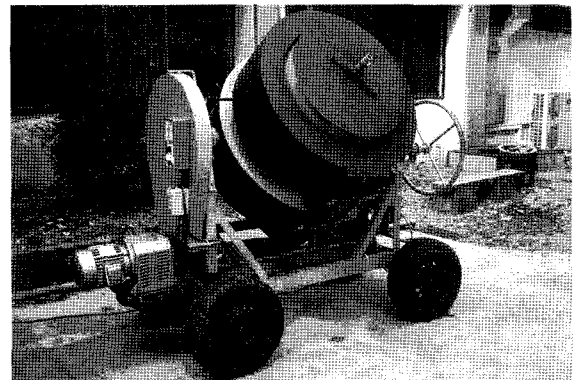


Fig. 1. A pilot reactor used in the preparation of ICS and MCS.

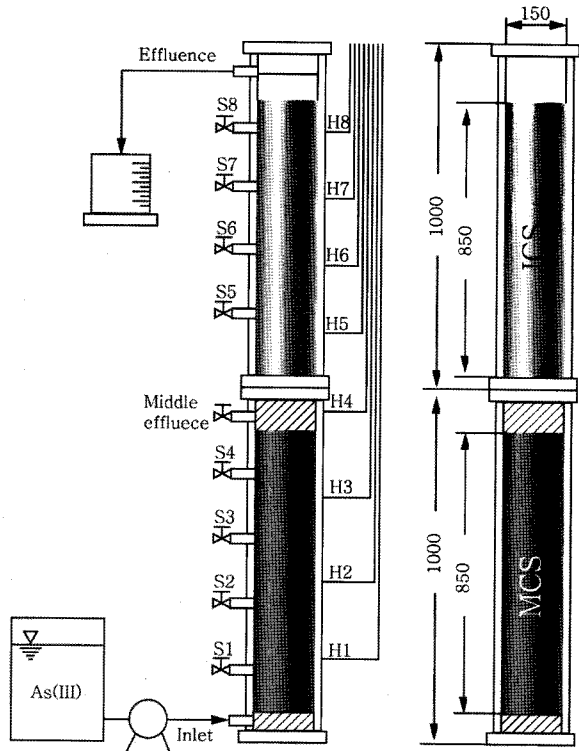


Fig. 2. Schematic apparatus of reactive sand filtration tower (RSFT)(scale unit : mm).

최종 배출구 직전에는 섬유 필터를 채워 방류수가운데 SS의 유출을 방지하였다. 반응칼럼의 일정 높이별 시료채취를 위한 sampling port를 일정 간격별로 설치하였으며, 장기운전에 따른 반응칼럼내 fouling에 의한 압력수두의 변화를 측정하기 위하여 일정 높이별 수두측정을 위한 수두칼럼을 각각 설치하였다. 인공 오염수의 반응기 칼럼내 유입은 peristaltic pump를 사용하여 선속도(5×10^{-3} cm/s)로 상향류로 진행하였다.

Table 1. Specification of RSFT and operating parameters

Specification of RSFT	Operating Parameters
Material of Reactor	Acryl
Reactor Height(H_T)	200 cm
Reactor Diameter(D_T)	15 cm
Reactor Volume(V_T)	$35,325 \text{ cm}^3$
Reactor Pore Volume(PV_T)	$15,244 \text{ cm}^3$
Flow Rate(Q)	22.5 mL/min
Linear Velocity(v)	$5 \times 10^{-3} \text{ cm/sec}$
MCS Bed Height(H_{MCS})	85 cm
MCS Bed Volume(V_{MCS})	$15,013 \text{ cm}^3$
MCS Bed Pore Volume(PV_{MCS})	$6,230 \text{ cm}^3$
Retention Time of MCS Bed(Θ_{MCS})	4.72 hr
ICS Bed Height(H_{ICS})	85 cm
ICS Bed Volume(V_{ICS})	$15,013 \text{ cm}^3$
ICS Bed Pore Volume(PV_{ICS})	$6,365 \text{ cm}^3$
Retention Time of ICS Bed(Θ_{ICS})	4.72 hr

Table 2. Composition of the artificial ground water pollutant

Ingredient	As(III)	Ca ²⁺	CO ₃ ²⁻	Na ⁺	Cl ⁻	K ⁺	NO ₃ ⁻	Mg ²⁺	SO ₄ ²⁻	pH
Conc. (mg/L)	1.0	20	30	4.6	7.1	1.6	2.5	1.5	7.7	6.5
(mM)	0.01	0.5	0.5	0.2	0.2	0.04	0.04	0.06	0.08	

파일럿 공정에 대한 세부 내역 및 공정변수는 Table 1에 있다. 실험에 사용한 인공 오염 지하수는 현장 조건을 모사하여 사전 조사한 국내 폐광산 주변의 지하수 성상을 바탕으로 제조하였으며 제조한 인공 오염지하수의 세부 성상은 Table 2에 있다.

본 수용액중의 비소농도 분석은 “수질공정시험법”에 의하여 채취한 시료를 0.45 μm 멤브레인 필터(Advantec MFS Inc.)를 통과시킨 후 ICP를 사용하여 수행하였으며, 본 연구에서 채택한 수용액중의 As(III)와 As(V)의 분리는 As(III) 표준용액(NaAsO₂ 0.05 M, Merck Co.)과 As(V) 표준 시약(Na₂HAsO₄ · 7H₂O 98%+, Sigma-Aldrich Co.)을 사용하여 이온교환수지(DOWEX 1×8-100(Cl), Sigma-Aldrich Co.)가 채워진 칼럼을 통과시켜 비소의 이온 분리제거 효율을 먼저 확인한 후 반응 시료의 분리측정을 수행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

입경크기가 1.0~1.2 mm 범위의 주문진사를 지지체로 사용하고 파일럿 규모의 담체제조 반응기를 이용하여, 기존 실험실 규모의 제조실험에서 얻어진 철 코팅 및 망간코팅 모래 최적 제조조건으로 3가 철 및 4가 망간을 코팅시켰다.^{15,16)} 생모래 중의 철 및 망간의 함유량을 측정하기 위해 산분해법으로 이들을 모래로부터 용출하여 induced coupling plasma(ICP)로 측정된 결과 입경분포가 1.0~1.2 mm인 생모래의 경우 망간은 미량으로 존재하였지만 Fe 함유량은 모래 kg당 2,500 mg 이었다. Fe(III) 코팅반응에 의한 모래중의 Fe 함량은 생모래 중의 Fe 함량 기준으로 약 40~45% 증가되었음을 알 수 있었다. MCS의 Mn 코팅량은 4.0g Mn/kg MCS으로, 실험실 규모에서 얻어진 코팅결과의 90% 이상을 각각 얻을 수 있었다. 기존에 발표된 철코팅사에 대한 As(V) 등 온흡착실험 결과에 의하면 철코팅사에 대한 As(V)의 최대흡착량은 165 mg/kg으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 코팅전 생모래에 의한 As(III) 산화능 및 As(V) 흡착능을 조사하기 위해 기존 연구에서의 동일한 조건에서 예비실험을 실시한 결과, 생모래만에 의한 As(III) 산화능은 관측되지 않았지만 As(V)의 최대흡착량은 50 mg/kg으로 나타나서 생모래 중에 함유된 Fe도 일정한 비소제거능을 가짐을 알 수 있었다. 한편 기존 연구에서 철코팅사에 의한 비소제거능은 생모래에 부가적으로 코팅되는 철의 양에 의존하는 것으로 알려져 있는데, 순수하게 코팅된 양이 1,300 mg Fe(III)/kg ICS일 때를 기준으로 그 이하에서는 As(V)의 흡착능이 빠르게 증가하였지만 그 이상에서는 흡착능의 증가가 점차 둔화되는 것으로 보고되었다.¹⁵⁾

3.1. 총 비소 파과특성

퍼일릿 규모의 담체제조 반응장치로 제조한 ICS 및 MCS 를 2단으로 충전시킨 Fig. 2의 칼럼반응기를 이용하여 1 ppm의 As(III) 함유 인공오염수를 상방향으로 주입시킨 후 148일 동안 연속 반응시스템(RSFT)내 MCS층 내 높이별 여러 지점(s1, s2, s3, s4)과 MCS 통과지점(middle effluent) 및 ICS 층 내 높이별 여러 지점(s5, s6, s7, s8)과 ICS 통과지점인 최종 방류지점(final effluent)에서 나타난 총 비소 파과 결과를 Fig. 3에 도시하였다. Fig. 4는 반응시스템의 여러 시료채취 지점 중 MCS 통과지점 및 ICS 통과지점에서 시간 경과에 따라 얻어진 총 비소 파과 결과를 도시하였다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 MCS 통과지점에서의 총 비소의 파과는 18일 경과 후에 시작되었다. 이후 파과는 급격히 진행되었으며 148일이 지났을 때 완전파과가 발생하였다. 비소의 파과가 나타날 때까지 MCS에 의해서 처리한 1 ppm의 As(III) 함유 인공오염수는 583 L에 해당하였다. 그리고 총 비소의 완전파과가 이루어진 후 MCS 층에 의해서 제거된 총 비소의 양은 파과곡선의 면적으로부터 계산하였을 때 1,700 mg이었으며 이는 MCS 단위 kg당 79.0 mg에 해당하였다. 이러한 것으로 볼 때 MCS는 뒤에서 언급되는 As(III)를 산화시키는 산화제로서의 기능뿐 아니라 산화 후 발생하는 As(V)를 일부 흡착에 의해 제거할 수 있는 것으로 여겨진다. MCS에 의한 As(V)의 흡착능은 이미 본 연구팀에서 pH 변화에 따라 회분식 흡착실험에 의해서 확인한 바 있다.¹⁵⁾ 그리고 ICS 통과지점에서의 총 비소의 파과는 44일 경과 후에 시작되었으며 그 이후에는 MCS 통과지점에서와 마찬가지로 파과가 급격히 진행되었으며 148일이 지났을 때 완전파과가 나타났다. 총 비소의 파과가 시작되는 44일까지 MCS와 ICS에 의해서 제거된 1 ppm의 As(III) 함유 인공오염수는 1,425 L에 해당하였다. MCS층 위에 동일량의 ICS를 충전하였을 때 오염수 처리량이 크게 증가한 까닭은 MCS에서 더 이상 제거되지 못하고 유출되는 비소가 후단의 ICS 층에서 효과적으로 흡착 제거되기 때문인 것으로 여겨진다. ICS 통과지점에서 총 비소의 완전파과가 나타난 148일 동안에 MCS와 ICS에 의해서 제거된 총 비소의 양은 2,710 mg이었으며 이는 여과재질 1 kg당 63 mg에 해당하였다.

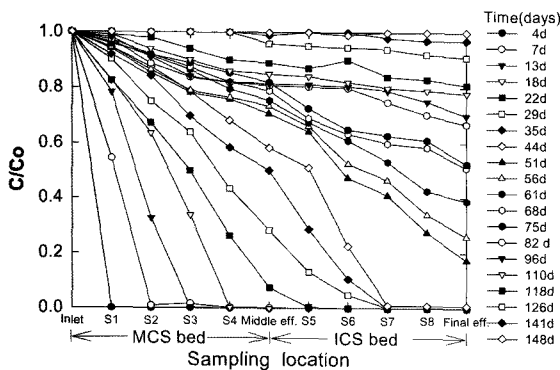


Fig. 3. Fraction of total arsenic at each sampling position with variation of operating rime(21.5 kg MCS, 21.5 kg ICS, 1 ppm As(III), v=0.005 cm/sec, Q=22.5 mL/min).

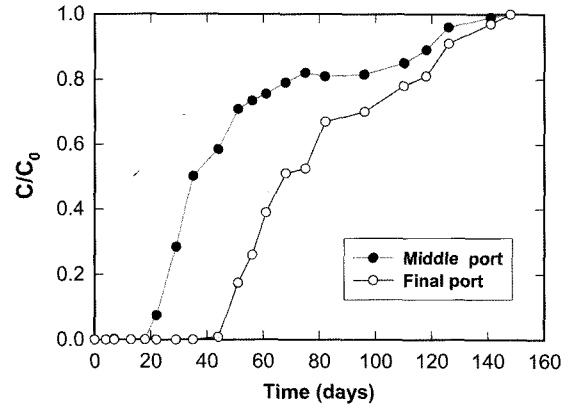


Fig. 4. Fraction of total arsenic at middle and final sampling position with variation of operating time.

3.2. As 산화반응 특성

MCS 층 내에서의 As 산화반응 특성 및 최종 As 산화효율과 전체 공정의 As 처리성을 알아보기 위하여, MCS 층 내의 높이별 여러 지점(s1, s2, s3, s4)과 MCS 통과지점 및 ICS 층을 통과한 여러 지점(s5, s6, s7, s8)과 최종 방류지점에서 채취한 각 유출수내의 As(III) 농도(Fig. 5)를 운전 시간별로 측정하였다. 앞의 Fig. 4에서 나타난 바와 같이 MCS 통과지점에서의 총 비소 파과는 18일이 경과한 후에 나타났으며 35일 경과하였을 때는 500 ppb 이상, 56일 경과하였을 때는 750 ppb 이상이 투과되었다. 이러한 MCS 통과지점에서 채취한 유출수 내 총 비소의 투과경향과는 달리, As(III) 농도는 56일까지는 50 ppb 이하를 나타내었으며 이후 반응 시간 경과에 따라 급격히 As(III) 농도가 증가하였다. 이에 비해 최종 방류지점에서의 총 비소의 파과는(Fig. 4) 44일이 경과한 후에 나타났으며 61일 경과하였을 때는 약 400 ppb가 투과되었다. 그렇지만 Fig. 5에 나타난 ICS 층을 통과한 유출수 내의 As(III) 농도는 61일까지는 분석기기의 검출한계 이하로 떨어졌으며 이후에는 급격히 증가하여 나타났다. 이와 같이 비록 반응시간 18일 및 44일이 경과하였을 때 MCS 통과지점 및 ICS 통과지점 유출수내의 총비소 농도는 급격히 증가하였지만 As(III) 농도가 각각 50 ppb 및 검출한계 이하로 나타난 것은 MCS에 의한 As(III)의 효율적인 산화작용에 의한 것으로 여겨진다. 따라서 이러한 실험결과를 토대로 할 때 칼럼에 충전된 MCS가 효과적으로 산화력을 발휘하는 61일 동안 1,980 mg의 As(III)가 산화되었는데 이는 MCS 1 kg당 92 mg의 As(III)를 효과적으로 산화처리 함을 나타낸다. 모래에 코팅된 산화망간의 형태는 제조사의 반응조건에 따라서 α-MnO₂, β-MnO₂ 및 δ-MnO₂의 세 가지 다른 MnO₂와 MnOOH 등과 같은 다른 광물학적 양상을 가질 수 있지만, Oscarson 등¹⁸⁾은 α-MnO₂, β-MnO₂ 및 δ-MnO₂의 세 가지 형태의 MnO₂ 모두 용액 중의 As(III)를 산화 및 흡착에 의해 효율적으로 제거시킨다고 보고하였다. 그리고 Mn(III)/Mn²⁺ 및 Mn(IV)/Mn²⁺의 산화환원전위 값은 각각 +1.50 및 +1.23 V이며 As(III)/As(V)의 산화환원전위 값은 +1.18 V로 열역학적으로도 As(III)는 Mn(III) 및 Mn(IV)에 의해 산화가 가능한 것으로 알려져 있다.

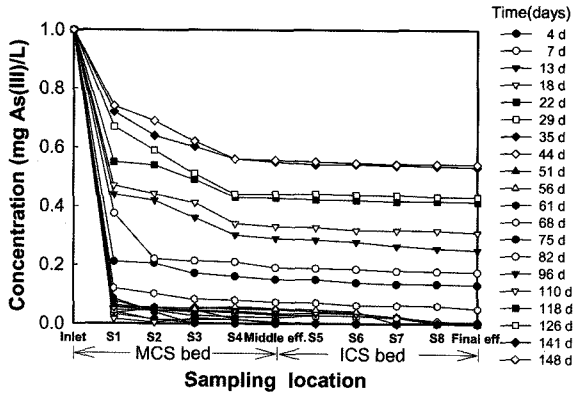
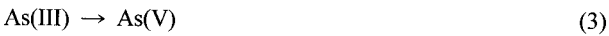
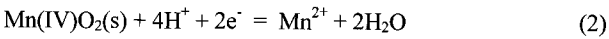
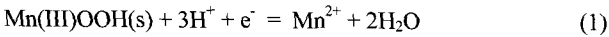


Fig. 5. Fraction of As(III) at each sampling position with variation of operating time.



3.3. ICS 및 MCS의 안정성

모든 반응 시간대에서 반응공정 내에서의 pH는 큰 변화 없이 pH 6.5와 7 부근의 중성상태를 나타내었다. 반응시간 동안 MCS에 코팅된 망간 및 ICS에 코팅된 철의 안정성을 조사하기 위해, MCS 통과지점 및 ICS 통과지점에서의 망간 및 철의 용출량을 조사한 결과 Fig. 6에서와 같이 초기시간대에 망간 용출량이 빠르게 증가한 후 2 ppm 정도 되었다가 다시 감소하였으며 60일이 경과한 후에는 망간 용출량이 거의 일정한 안정한 상태에 도달하였다. 철의 경우에는 18일 동안까지는 용출량이 적었지만 44일경에 최대 1 mg/L 정도가 된 후 다시 감소하였다. 이러한 망간 및 철의 용출실험 결과를 토대로 할 때, 용해성 철의 농도는 모든 반응시간대에서 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 이하를 만족시키는 것으로 나타났지만, 망간의 경우에는 초기 일부 시간대에 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L에 달하는 용출

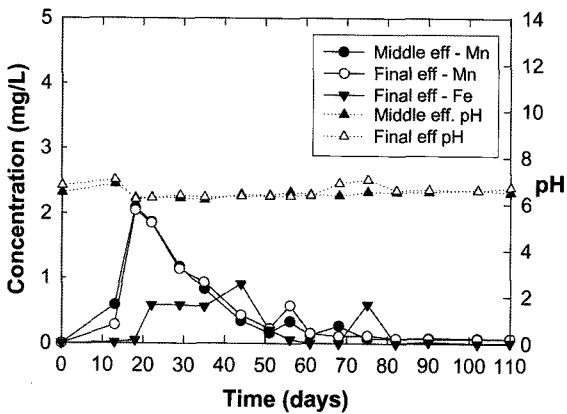


Fig. 6. Variation of solution pH and concentration of soluble Mn and Fe at middle and final sampling position with variation of operating time.

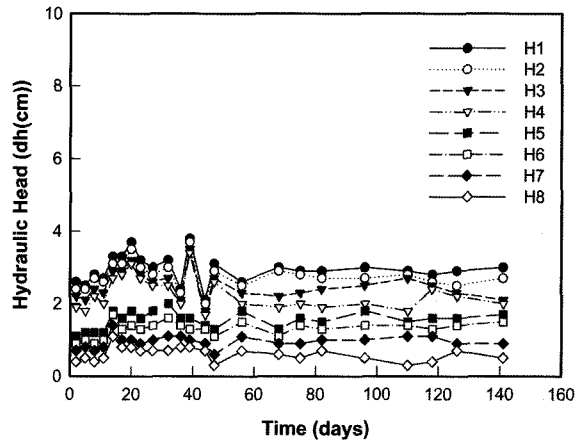


Fig. 7. Variation of head loss at each sampling position.

특성을 보였다. 따라서 MCS를 As(III)로 오염된 현장 오염수 처리용 여과재질로 활용하기 위해서는 MCS의 안정성을 제고하는 방법을 강구하거나 후처리공정의 도입이 필요함을 알 수 있다.

반응장치 내에서 시간에 따라 여러 가지 용출 또는 생성 성분의 축적에 의한 공정내 수두압력 손실을 관찰하기 위하여 반응탑의 일정 높이별 설치된 수두관의 수위변화를 측정하여 Fig. 7에 나타내었다. 각 h는 반응탑 상부 수위를 기준으로 각 수두관의 높이 차를 나타낸 것으로 h1에서 h4는 MCS 층 하부지점부터 상부까지의 수두 값이고 h5에서 h8은 ICS 층 하부에서 상부까지의 수두 값을 나타낸다. 반응탑내의 각 지점에서의 시간에 따른 수두 값의 뚜렷한 변화는 나타나지 않았으며 일정간격에 위치한 각 지점간 수두 차는 ICS와 MCS 층 모두 유사한 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 ICS 및 MCS를 여과재질로 활용하게 되면 큰 수두손실 없이 장기간 운전할 수 있음을 나타낸다.

4. 결론

파일럿 규모의 장치를 사용하여 제조한 MCS 및 ICS를 2단으로 충전시킨 여과시스템을 사용하여 As(III) 함유 인공 오염수 처리연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 도출하였다.

- 1) MCS 층을 통과한 유출수에서의 총 비소 파과는 18일 경과 후에 나타났지만 유출수내의 3가 비소 농도는 61일 동안 50 ppb 이하로 나타났는데 이는 MCS가 효과적으로 3가 비소를 산화시킨 것에 기인한 것이며 MCS 1 kg 당 3가 비소 92 mg을 산화처리 하였다.
- 2) 총 비소의 완전파과가 발생할 때까지 여과시스템을 운전하였을 때 MCS에 의해서 흡착된 총 비소의 양은 MCS 단위 kg당 79.0 mg에 해당하였다. 이러한 결과는 MCS가 3가 비소에 대한 산화제의 주 기능과 함께 비소를 흡착할 수 있는 특성도 가짐을 나타낸다.
- 3) 여과시스템 운전기간동안 최종유출수내에 용해성 철의

농도는 모든 반응시간대에서 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L 이하를 만족시키는 것으로 나타났지만, 망간의 경우에는 초기 일부 시간대에 청정지역에서의 배출허용기준인 2 mg/L에 달하는 용출특성을 보였다. 따라서 안전율을 감안하여 MCS를 3가 비소로 오염된 현장 오염수 처리용 여과재질로 활용하기 위해서는 MCS의 안정성을 제고하는 방법을 강구하거나 후처리공정의 도입이 필요함을 알 수 있었다.

4) 운전기간 동안 반응탑내의 각 지점에서의 시간에 따른 수두 값의 변화는 크게 나타나지 않아서 ICS 및 MCS를 갖춘 여과시스템은 큰 수두손실 없이 오염수를 장기간 처리할 수 있음을 알 수 있었다.

사 사

이 논문은 2005년도 광운대학교 교내 학술연구비 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Nikolaidis, N. P., Lackovic, J., and Dobbs, G., "Arsenic Remediation Technology-AsRT"(Available at <http://www.eng2.uconn.edu/nikos/asrtbrochure.html>).
2. Welch, A. H., Westjohn, D. B., Helsel, D. R., and Wanty, R. B., "Arsenic in ground water of the United States : Occurrence and geochemistry," *Ground Water*, **38**(4), 589~604(2000).
3. 이지민, 전효택, "동일광산의 자연수 및 하상 퇴적물내 비소의 화학종에 따른 거동 특성," 환경지질연구정보센터(2004).
4. 임혜숙, 전효택, "송천 Au-Ag-Mo 광산 주변지역의 비소 및 중금속 원소들의 환경오염 특성", 환경지질연구정보센터(2003).
5. 김명진, 안규홍, 정예진, "토양에서의 비소흡착: 반응속도 및 흡착평형," 대한환경공학회지, **25**(4), 407~414(2003).
6. Masscheleyn, P. H., Delaune, R. D., and Patrick, Jr, W. H., "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil," *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1414~1419(1991).
7. Viraraghavan, T., Subramanian, K. S., and Aruldoss, J.

- A., "Arsenic in drinking water problems and solutions," *Water Sci. Technol.*, **40**(2), 69~76(1999).
8. Ghosh, M. M. and Yuan, J. R., "Adsorption of arsenic and organoarsenicals on hydrous oxides," *Environmental Progress*, **6**(3), 150~157(1987).
9. Faust, S. D., Winka, A. J., and Belton, T., "Assessment of chemical and biological significant of arsenical species in the Maurice River drainage basin(N.J) Part I : Distribution in water and river and lake sediments," *J. Environ. Sci. Health*, **A22**, 203~237(1987).
10. Nishimura, T. and Umetsu, Y., "Oxidative precipitation of arsenic(III) with manganese(II) and iron(II) in dilute acidic solution by ozone," *Hydrometallurgy*, **62**, 83~92(2001).
11. Frank, P. and Clifford, D., "Arsenic(III) oxidation and removal from drinking water," US-EPA, 600/S2-86/O21, Washington, D.C.(1986).
12. Tournassat, C., Charlet, L., Bosbach, D., and Manceau, A., "Arsenic(III) oxidation by birnesite and precipitation of manganese(II) arsenate," *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 493~500(2002).
13. Bang, S. B. and Meng, X., "A Review of Arsenic Interactions with Anions and Iron Hydroxides," *Environ. Eng. Res.*, **9**, 184~192(2004).
14. Yang, J. K., Chang Y., Y., Kim K. S., Jung, J. H., and Park, J. K., Simultaneous Treatment of both As(III) and As(V) with Iron-Coated Sand(ICS) and Manganese-Coated Sand(MCS), Presented in EGU General Assembly 2005, Vienna, Austria(2005).
15. 장윤영, 김광섭, 정재현, 이승목, 양재규, 박준규, "철코팅 모래흡착제 제조 및 비소흡착," 대한환경공학회지, **27**(7), 697~703(2005).
16. 정재현, 양재규, 송기훈, 장윤영, "MnO₂-코팅 모래흡착제 제조 및 As(III) 산화처리 적용," 대한환경공학회지, **28**(1), 54~60(2006).
17. 양재규, 이성일, 유대환, 권혁기, 성준용, 조주환, "Iron-Coated Sand의 특성 3가 비소 흡착성능," 대한환경공학회지, **25**(7), 853~859(2003).
18. Oscarson, D. W., Huang, P. M., and Liaw, W. K., "Role of manganese in the oxidation of arsenite by freshwater lake sediments," *Clays Clay Miner.*, **29**, 219~225(1981).