大韓環境工學會誌・論文 - Original Paper - 423～429. 2008.

망간산화물이 첨착된 활성탄에 의한 페놀흡착 및 비소(III) 산화

유목련・양재규*・장윤영†

광운대학교 환경공학과・*광운대학교 교양학부

(2007년 11월 15일 접수, 2008년 3월 17일 채택)

As(III) Oxidation and Phenol Adsorption by the Activated Carbon Impregnated with Mn Oxide

Mok-Ryun Yu・Jae-Kyu Yang*・Yoon-Young Chang†

*Department of Environmental Engineeing, Kwangwoon University・*Division of General Education, Kwangwoon University*

ABSTRACT : Application of manganese-impregnated activated carbon(Mn-AC) in the treatment of synthetic wastewater containing both organic and inorganic contaminants was investigated. Phenol and As(III) was used as representative organic and inorganic contaminants, respectively. When the stability of Mn-AC at acidic condition was evaluated with variation of solution pH ranging from 2 to 4, Mn-AC was unstable below pH 3, while negligible dissolution of Mn was observed above pH 4. This stability test suggests a plausible applicability of Mn-AC in the treatment of wastewater above pH 4. Compared to AC-alone, the adsorption rates of phenol as well as adsorbed amounts of phenol by Mn-AC were slightly decreased due to the decrease of the surface area by impregnation. The maximum adsorbed amount of phenol by Mn-AC was corresponds to 75% of that by AC-alone from the adsorption isotherm study. The oxidation efficiency of As(III) by Mn-AC was greater than that by AC-alone at lower pHs while reverse trend was observed as pH increased above 7. From this work, it was found that Mn-AC could be used in the simultaneous treatment of both phenol and As(III).

Key Words : *Mn-Impregnated Activated Carbon, Activated Carbon, Adsorption, Phenol, Arsenic*

요약 : 유기물과 무기물이 함께 오염되어 있는 합성 폐수처리에 대한 망간첨착활성탄(Mn-AC)의 적용성을 연구하였다. 유기물과 무기물의 대표물질로 페놀과 3가 비소를 각각 선정하였다. 산성조건에서 Mn-AC의 안정성을 평가하기 위해, 용액의 pH를 2, 3 및 4로 달리하여 시간경과에 따른 용존망간의 용출능을 평가하였을 때, pH 3보다 낮은 조건에서는 Mn-AC의 안정성이 떨어졌지만, pH 4에서는 반응시간동안 용출되는 망간의 농도는 무시할 수 있는 정도였다. 이러한 안정성 실험결과 Mn-AC는 pH 4 이상의 일반폐수 처리에 사용할 수 있음을 알 수 있었다. AC와 비교하였을 때, 망간첨착에 의한 비표면적 감소로 인해 망간첨착활성탄의 페놀제거속도 및 페놀 흡착능은 일부 감소하였다. 페놀 농도 변화에 따른 등온흡착결과 Mn-AC의 최대흡착량은 AC의 75%에 해당하였다. 산성영역의 pH에서는 Mn-AC에 의한 3가 비소 산화효율이 AC보다 높았지만 pH 7 이상에서는 반대 경향을 나타내었다. 본 연구를 통하여 Mn-AC를 페놀과 3가 비소의 동시처리에 적용할 수 있음을 알 수 있었다.

주제어 : 망간첨착활성탄, 활성탄, 흡착, 페놀, 비소

1. 서 론

국내 산업폐수 중 페놀과 같은 유해유기물 및 중금속을 함유하고 있는 특정폐수는 하루에 약 200만 톤 이상 배출되고 있다.[1] 페놀은 다양한 산업폐수에서 발생하게 되는데, 고농도로 존재할 경우에는 생명체에 큰 독성을 나타낸다.[2] 따라서 페놀과 같은 독성 유기물을 함유한 폐수를 처리하기 위해 흡착제를 이용한 농축제거 혹은 고도산화처리방법을 이용한 무해화 방법이 효과적인 방법으로 많이 적용되고 있다. 그런데 산업체에서 배출되는 폐수에는 유해 유기물뿐만 아니라 독성 중금속을 함께 함유한 경우가 많으며 이러한 산업폐수가 효과적으로 처리되지 못하거나 누출되는 경우 오염된 지표수 및 지하수에는 유독성 중금속과 난분해성 유기물을 함께 함유하게 되어 기존의 미생물을 이용한 생물학적 처리로는 제거가 잘 되지 않고 소량으로도 충격부하를 발생시킬 수 있는 한계가 있다. 따라서 각국에서는 중금속의 배출을 엄격하게 통제하게 되었고 수자원이 중금속으로부터 오염되는 것을 사전에 방지하기 위한 대책이 마련되었다. 지하수는 다른 물자원과는 달리 대수층이 오염물질에 의해 오염되면 이들 오염물질은 지하수환경 내에서 매우 서서히 이동하므로 희석이 거의 불가능하여 오염물질은 반영구적으로 지하수환경 내에 잔존하게 된다. 지하수의 주된 오염은 폐기물매립지에서 발생하는 침출수, 농경지의 비료 및 퇴비사용, 생활 하・폐수 등이 있으며 이러한 다양한 오염원으로 인해 각종 중금속

† Corresponding author
E-mail: yychang@kw.ac.kr
Tel: 02-940-5496 Fax: 02-918-5774

과 유기물의 오염이 발생하고 있다.[3)]

중금속을 제거하기 위해 사용되는 일반적인 방법으로는 공침/침전, 이온교환에 의한 흡착, 역삼투여과, 나노여과, 그리고 전기투석법 등이 있다.[1)] 그렇지만 이러한 단일 공정들은 수계 내에 오염된 물질이 단순한 경우에는 효과적이지만 산화 및 하전상태가 다른 중금속들이 복합적으로 오염된 곳과 중금속 유기물이 함께 오염된 현장 오염수 처리에는 제한성을 지니며 함께 오염된 물질들이 방해요인으로 작용을 함으로서 단일 처리공정의 효율을 크게 저하시키게 된다. 방글라데시와 같이 자연적인 수리지구화학적 작용에 의해 음용수원으로 사용되는 우물물에 비소가 심각하게 오염된 지역에서는 모래에 철을 코팅 시킨 Iron-Coated Sand(ICS)를 간이여과재로서 사용하는 일부 사례가 보고되고 있지만[4)] ICS 단일 시스템으로 유기물까지 효과적으로 제거하려면 유기물에 대한 제거능을 갖춘 여과재질이 부가적으로 사용되어져야 한다. 또한 국내 군부대지역에서 화약류 및 탄피에 의해 주로 발생하는 trinitrotoluene(TNT)과 납의 복합오염토양을 modified fenton reaction과 soil washing/flushing으로 처리한 사례가 있었으며,[5)] 폐기물 매립지 침출수 확산에 의해 오염된 지하수를 organobentonite를 이용하여 유기물과 중금속을 동시에 처리한 사례[6)]가 있으나 이러한 복합 오염수 처리에 대한 연구는 미비한 실정이다.

다기능성 반응물질로 대표적인 ferrate는 FeO_4^{2-}로된 산화제로써 산성조건에서는 산화환원전위가 2.20 V로 오존보다 높기 때문에 3가 비소[7)]와 페놀 및 페놀계 내분비교란물질[8)] 등의 산화제로서 사용될 뿐 아니라 반응 후에 Fe(VI)는 Fe(III)로 환원되어 수중에서 응집제의 역할을 할 수 있어서 시안 및 구리를 동시에 함유한 오염수 처리에 적용된 연구결과가 발표되었다.[7)] 다기능성 여과재질로는 여과재질로서의 충분한 안정성을 갖는 모래에 반응성 물질인 MnO_2 및 Fe(III)를 코팅시킨 망간코팅모래 및 철코팅 모래를 동시에 함유한 여과시스템을 이용한 단순한 시스템에서 망간코팅모래에 의한 맹독성 3가 비소 산화 및 철코팅모래에 의한 5가 비소 흡착제거에 관한 연구결과가 보고되고 있다.[9)] 현재 수용액상의 오염물 제거를 위한 목적으로 가장 많이 활용되고 있는 활성탄은 큰 비표면적과 다양한 기공분포를 가지는 것은 물론 산성 및 염기성 산화물을 함유하여 이온교환 용량을 가지고 있다. 이러한 활성탄의 큰 비표면적 및 다양한 기공분포특성을 이용하여 여러 종류의 유기물을 제거하는 광범위한 연구가 진행되어 왔었다.[10,11)] 최근에는 활성탄을 다기능성을 가진 여과재질로 활용하기 위해 기존의 활성탄에 금속 또는 금속 촉매가 처리된 활성탄을 개발하고 이를 수처리용 흡착제로 응용하려는 연구가 활발하게 진행되고 있다.[12,13)]

본 연구에서는 맹독성 3가 비소를 상대적으로 독성이 적은 5가 비소로 산화시킬 수 있는 망간산화물이 첨착된 망간첨착활성탄(Mn-AC)을 여러 제조조건에서 제조하였으며 이중 최적 조건에서 제조된 망간첨착활성탄(Mn-AC)을 유기물과 중금속의 동시제거를 위한 다기능성 재질로서의 타당성을 평가하고자 하였다. 이를 위해 먼저 여러 반응온도에서 제조한 Mn-AC의 여과재질로서의 안정성을 조사하기 위하여 내산성 실험을 실시하였으며 페놀과 3가 비소를 각각 대표적인 유기물 및 독성중금속으로 선정하여 다양한 회분식 반응조건에서의 제거특성을 연구하였으며 망간을 첨착하지 않은 활성탄(AC)과 비교하였다.

2. 실험재료 및 방법

2.1. 실험재료

본 실험에서 사용된 활성탄은 입상활성탄(granular activated carbon, 신광화학공업(주))으로 12～40 mesh의 입상탄을 크기별로 체거름하여 그 중 14～16 mesh를 사용하였다. 실험에 사용한 활성탄(AC)은 증류수를 사용하여 세공내의 미분을 제거하였으며, 건조기에 넣고 105±5℃에서 건조한 후 망간 첨착용 지지체로 사용하였다. 흡착질로는 페놀(Samchun Pure Chemical Co. LTD)과 3가 비소(Merck KGaA 64271 Darmstadt, Germany)를 사용하였으며 초순수(Milli-Q water)를 사용하여 페놀 10,000 mg/L의 저장용액을 제조, 각 흡착 실험 시 희석하여 사용하였으며 3가 비소는 각 실험 시 제조하여 사용하였다.

2.2. 망간첨착활성탄 제조

망간첨착활성탄(Mn-AC) 제조시 망간 용액은 $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$(Kanto Chemical Co., INC,)를 사용하였으며 초순수를 사용하여 제조하였다. 0.5 M 망간 용액의 pH는 조절하지 않은 pH 6에서 첨착하였다. 200 g의 활성탄(size 14～16 mesh)을 1 L의 망간용액에 넣은 후 항온진탕기에서 1시간 동안 교반 한 후 150, 300, 400, 500℃에서 1시간 동안 수분을 증발시키면서 첨착하였다. 수분이 증발된 활성탄에 초순수를 사용하여 첨착이 되지 않은 망간을 제거하고 남은 활성탄 시료를 105±5℃로 유지된 오븐에서 24시간 건조하였다.[14,15)]

2.3. 망간첨착활성탄 물성측정

제조한 Mn-AC의 Mn 함량은 미국 EPA의 분석방법 3050B의 총 토양 중금속 농도 측정을 위한 산 분해 토양중금속 용출법을 사용하여 Mn-AC로부터 Mn의 용출을 수행하였으며, 모든 실험의 분석은 유도결합플라즈마-광학분광분석기(Perkin-Elmer, Optima 2000 DV)를 이용하여 측정하였다. 담체로 사용한 활성탄 및 제조한 Mn-AC의 비표면적

Table 1. Physicochemical characteristics of AC and Mn-AC

Characteristics	Description	
	AC	Mn-AC prepared at pH 6
pH	8.51	7.04
Mn Content(mg/kg)	5.8	1724.8
Specific surface area(m^2/g)	943.8	823.5

측정은 BET(Micro Meritics, ASAP2010)으로 실시하였다. Table 1은 산화망간 첨착 전후의 활성탄의 물리화학적 특성변화를 나타내었다. Table 1에 나타난 바와 같이 산화망간 첨착 활성탄은 첨착하지 않은 활성탄에 비해 비표면적이 약 13% 감소함을 알 수 있었다.

2.4. 실험방법

Mn-AC의 안정성을 조사하기 위해 $NaNO_3$를 사용하여 이온세기 0.01 M로 고정시킨 pH 2, 3, 4 용액을 각각 사용하여 2 g/L의 Mn-AC로 부터의 망간 용출량을 일정 시간간격으로 채취하여 조사하였다. 실험이 끝난 시료는 즉시 Advantec사의 NO. 5B(110 mm)여과지를 사용하여 Mn-AC 고형분을 제거시켜 여액을 얻은 후 유도결합플라즈마를 사용하여 용출되는 망간의 농도를 측정하였다.

AC와 Mn-AC를 사용하여 시간 및 pH 변화, 그리고 페놀 농도변화에 따른 회분식 흡착실험을 실시하였다. 시간변화에 따른 페놀흡착속도 실험에서 페놀 원수 농도를 100 mg/L로 하고 이온세기를 0.01 M $NaNO_3$로 고정시킨 상태에서 초기 pH 6에서 0～12시간 사이의 흡착 경향을 조사하였다. pH 별 페놀 흡착실험을 위해 흡착제를 2 g/L로 주입한 여러 개의 polypropylene conical tube(Falcon Co.)에 100 mg/L 및 1,000 mg/L 페놀용액을 각각 넣고 pH를 2～11로 조정하였다. Hag rotary에서 흡착평형이 이루어지는 약 24시간 동안 반응시켰다. 실험이 끝난 시료는 용액의 pH를 측정한 후 즉시 여과지를 사용하여 고형분을 제거시켜 흡착되지 않고 잔류한 페놀 농도를 UV-VIS 분광광도계(SHIMADZU, UV-1601)를 사용하여 최대파장 268 nm에서 측정하였다.[16] AC 및 Mn-AC에 대한 페놀의 흡착분율은 초기원수농도에서 흡착되지 않고 잔류한 페놀농도의 차이로서 계산하였다. 페놀 농도 변화에 따른 흡착실험은 페놀농도 20～1,000 mg/L까지 변화를 주어 초기 pH 6에서 약 24시간 반응시켰다.

AC와 Mn-AC를 사용하여 시간 변화 및 pH 변화에 따른 As(III) 산화실험을 회분식 방법으로 실시하였다. 산화시간 변화에 따른 실험은 원수 농도를 10 mg/L, 이온세기는 0.01 M $NaNO_3$, 초기 pH 4에서 0～24시간 사이의 경향을 보았다. pH별 산화실험을 위해 polypropylene conical tube (Falcon Co.)에 AC 및 Mn-AC를 2 g/L로 주입하고 $NaNO_3$를 사용하여 이온세기를 0.01 M로 고정한 10 mg/L As(III) 용액을 넣고 초기 pH를 각각 2～9로 조정한 후 hag rotary에서 흡착평형이 이루어지는 약 24시간 동안 반응시켰다. Table 2에 실험조건들을 정리하여 나타내었다.

Table 2. Experimental conditions used in batch experiments

Concentration(mg/L)		Reaction Time		Ionic Strength	pH		AC and Mn-AC
Phenol	As(III)	Phenol	As(III)		Phenol	As(III)	
100	10	0～24 hrs		0.01 M $NaNO_3$	6	4	2 g/L
100, 1,000	10	24 hrs			2～11	2～9	
20～1,000	-	24 hrs	-		6	-	

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 산화망간 첨착 활성탄의 안정성

Fig. 1은 여러 개의 제조 온도별 Mn-AC를 2 g/L로 증류수에 넣고 용액의 pH를 2, 3, 4 조건에서 24시간 동안 교반하여 용출되는 망간의 농도를 측정하여 얻어진 Mn-AC의 안정성(내산성) 시험결과이다. pH 2에서는 모든 온도의 Mn-AC에서 상당히 많은 양의 망간이 용출되었으며, pH 3에서는 모든 온도의 Mn-AC에서 약 20 mg/L의 망간이 용출되었다. 그렇지만 이에 비해 pH 4에서는 150℃를 제외한 모든 Mn-AC에서 청정지역 허용농도 3 mg/L 이하의 농도로 망간이 용출되었다.

이러한 시험결과는 300℃ 이상에서 제조한 Mn-AC를 pH 4 이상의 일반폐수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있음을 제시한다.

3.2. Phenol 흡착

3.2.1. pH 변화에 따른 흡착

Fig. 2는 두 가지 다른 페놀농도(100, 1,000 mg/L)에서 AC 및 Mn-AC를 사용한 pH변화에 따른 페놀의 제거 결과를 나타낸다. 페놀의 초기농도를 100 mg/L로 사용한 흡착실험에서 AC 및 Mn-AC 모두 pH에 독립적인 흡착능을 나타내었지만 전체적으로 Mn-AC를 사용한 페놀제거효율이 AC에 비해 10% 정도 감소하는 것으로 나타났으며 페놀 제거효율은 80±5% 정도로 나타났다. 페놀의 초기농도를 1,000 mg/L를 사용한 흡착실험에서 AC 및 Mn-AC 모두 모든 pH 영역에서 약 25%의 페놀 흡착특성을 나타내었으며 역시 pH 변화에 따른 흡착경향의 차이를 발견할 수 없었다. 이때의 페놀 제거량은 125 g/kg으로 나타났다. 페놀의 초기농도가 100 mg/L일 때 나타난 흡착능의 차이는 산화망간의 첨착으로 인해 약 13% 정도 감소된 비표면적에 의해 페놀의 흡착이 감소된 것으로 여겨진다. 페놀 초기농도가 1,000 mg/L일 경우에도 모든 pH 영역에서 Mn-AC의 페놀 제거능은 AC에서 감소하여 나타났다.

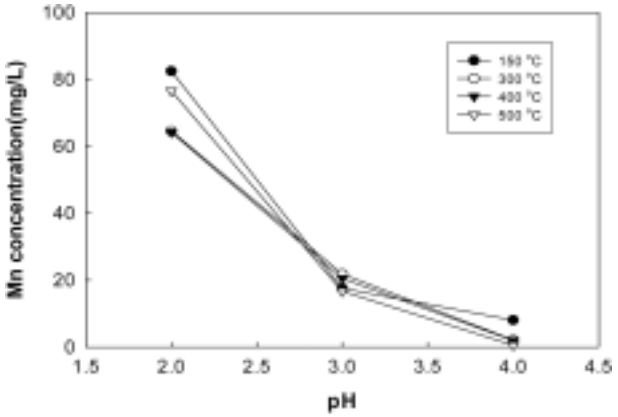
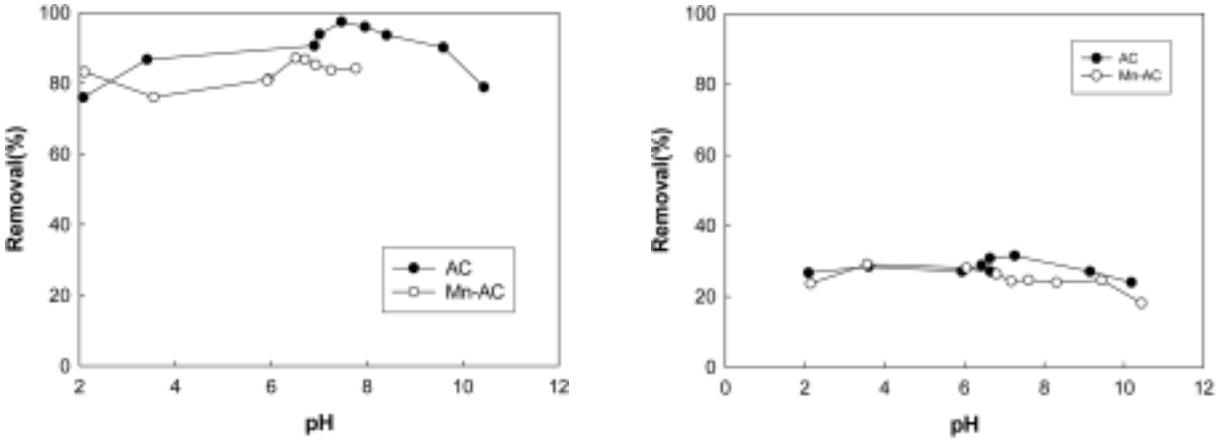


Fig. 1. Stability test of Mn-AC prepared at different temperature with variation of solution pH.



(a) 100 mg/L (b) 1,000 mg/L

Fig. 2. Adsorption of 100 and 1,000 mg/L phenol onto AC and Mn-AC as a function of pH.

3.2.2. 흡착속도

Fig. 3에는 초기 pH 6에서 2 g/L AC 및 Mn-AC에 대한 100 mg/L 페놀의 시간별 제거율을 비교하여 나타내었다. 초기 시간대에 AC 및 Mn-AC에 의한 페놀의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 AC의 경우 2시간이 경과되었을 때 약 90%의 제거율을 나타내었고, Mn-AC의 경우 6시간이 경과되었을 때 약 70%의 제거율을 나타내었다. 이후에는 흡착속도가 급격히 둔화되었으며 AC 및 Mn-AC에 대한 페놀의 흡착이 각각 2시간과 6시간 이후에 흡착평형상태에 도달하는 것을 알 수 있었다. 모든 반응시간대에서 AC에 의한 페놀의 제거량은 Mn-AC보다는 상대적으로 크게 나타났다. 이러한 실험결과는 Table 1에 나타난 바와 같이 활성탄에 첨착된 산화망간에 의한 13%의 비표면적 감소와 관계가 있는 것으로 판단된다.

3.2.3. 페놀농도 변화에 따른 흡착

Fig. 4는 AC 및 Mn-AC 주입량 2 g/L, 페놀용액의 초기 pH를 6으로 일정하게 유지한 상태에서 페놀의 농도를 각각 20 mg/L에서 1,000 mg/L까지 변화시켰을 때 얻어진 페놀의 흡착 결과를 흡착 후의 용액상(C_e, mg/L) 및 흡착

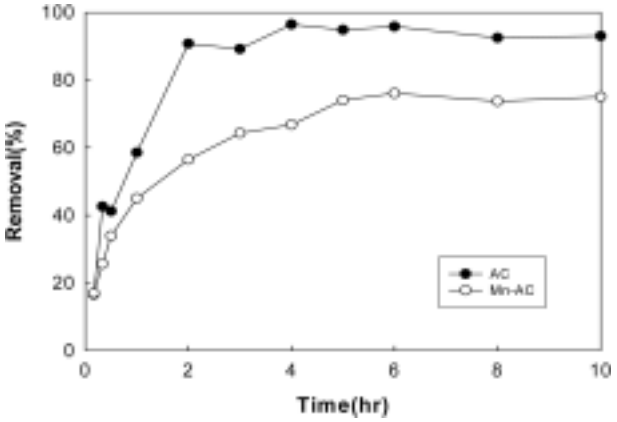


Fig. 3. Adsorption of phenol by AC and Mn-AC as a function of time.

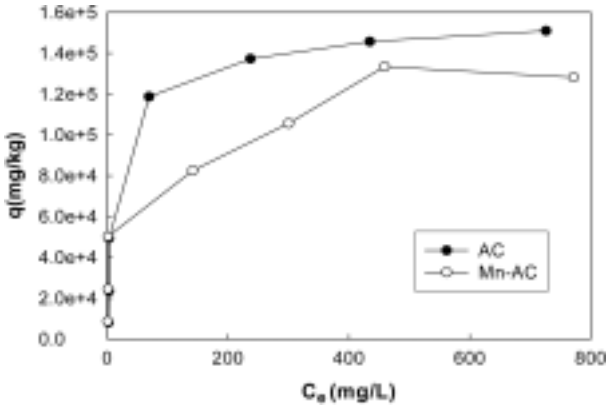


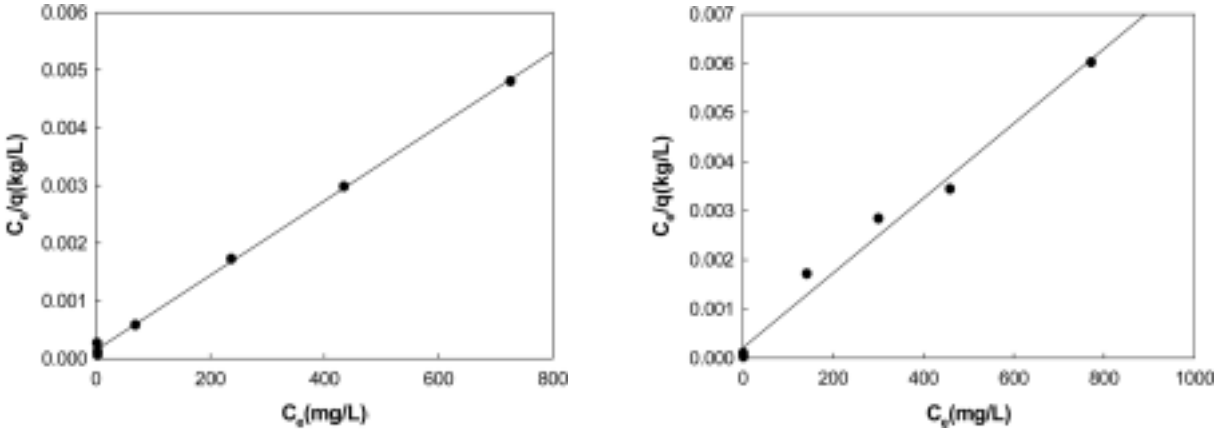
Fig. 4. Adsorption isotherm of phenol onto AC and Mn-AC with variation of phenol concentration at pH 6.

제에 흡착된(q, mg/kg) 페놀의 양으로서 도시하여 나타내었다. AC 및 Mn-AC 단위 중량당 최대흡착량을 구하기 위해 Langmuir형의 등온흡착식을($q = QC_eK_a/(1 + C_eK_a)$) 적용하였을 때, Fig. 5에서와 같이 C_e/q에 대한 C_e의 선형관계식의 상관계수(r^2)는 각각 0.9986, 0.985로 나타났다. 선형관계식의 기울기 및 절편으로부터 구한 AC 및 Mn-AC에 의한 페놀의 최대 흡착량(Q)은 166.7 g/kg, 125.0 g/kg이었으며, K_a는 각각 0.06 및 0.04로 나타났다. Langmuir 흡착등온식의 파라미터들은 Table 3에 정리하였다.

Mn-AC에 의한 페놀의 최대흡착량은 AC에 의한 최대흡착량 값의 75%에 해당하였다. 이러한 원인으로는 활성탄에 산화망간을 첨착 함에 따른 기공부피의 감소에 기인하는 것으로 여겨진다. Table 1에서 나타난 바와 같이 Mn-AC의 비표면적 값은 AC의 약 87%에 해당하였다. 그런데 이러한 비표면적 및 미세기공부피의 감소보다 실제 최대흡착량의 감소가 다소 더 크게 나타난 것은 망간산화물이 활성탄 표면에도 부분적으로 첨착 됨에 따른 기공입구차단에 의한 것으로 여겨진다.

3.3. As(III) 산화

3.3.1. pH 변화에 따른 흡착



(a) AC (b) Mn-AC

Fig. 5. Reciprocal plot of phenol adsorption onto AC and Mn-AC with variation of phenol concentration at pH 6.

Table 3. Parameters for Langmuir equation

Parameters	AC	Mn-AC
K_a	0.06	0.04
Q(g/Kg)	166.7	125.0
r^2	0.999	0.985

AC 및 Mn-AC를 사용하여 As(III)의 pH 변화에 따른 산화실험 결과가 Fig. 6과 같이 나타났다. Mn-AC에 의한 3가 비소 산화율이 pH가 낮을수록 높게 나타났으며, pH 6부터는 산화율에 큰 차이를 보이지 않았다. Mn-AC에 첨착된 망간산화물이 3가 비소의 산화제로써 작용하게 되는 것으로 여겨지는데, pH 감소에 따른 3가 비소 산화율의 변화는 Driehaus 등[17]이 제시한 것처럼 3가 비소에서 망간산화물로의 전자전달과정이 율속단계가 되어서 반응용액의 pH가 감소할수록 산화효율이 증가한 것으로 여겨진다. 반면 AC에 의한 3가 비소 산화율은 pH가 높을수록 높게 나타났으며, pH 7부터는 산화율이 급격하게 증가하면서 Mn-AC보다 높은 산화율을 나타냈다. Daus 등[18]은 혐기성 상태에서 활성탄을 이용한 비소 제거 결과, pH 7에서 5가 비소는 흡착능이 낮으며, 3가 비소는 약 40%가 제거되었으며, 활성탄의 탄소성분과 극소량의 산소가 3가 비소를 5가 비소로 약 20% 산화시킨다고 보고한 바 있다.

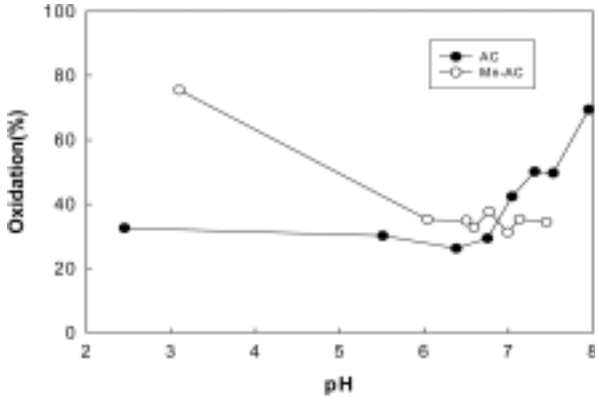


Fig. 6. As(III) oxidation by AC and Mn-AC at different pH.

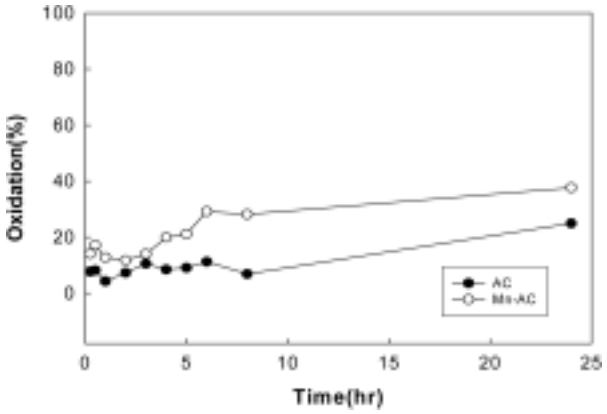


Fig. 7. Oxidation of As(III) by AC and Mn-AC with variation of time.

3.3.2. 흡착속도

Fig. 7에는 초기 pH 4에서 2 g/L AC 및 Mn-AC에 대한 10 mg/L As(III)의 시간별 산화속도를 비교하여 나타내었다. 모든 시간대에서 AC보다 Mn-AC의 3가 비소 산화율이 상회하였으며, 24시간이 경과하였을 때 Mn-AC의 경우에는 약 38%, AC의 경우에는 약 25%의 산화율을 나타내었다.

Oscarson 등[19]은 α-MnO_2, β-MnO_2, δ-MnO_2의 세 가지 형태의 MnO_2가 용액 중의 3가 비소를 산화 및 흡착에 의해 효율적으로 제거시킨다고 보고하였고, Eary 등[20]은 용존산소에 의해서 3가 비소가 산화되는데 필요한 반감기는 1년 정도가 된다고 발표하였다. 따라서 Mn-AC에 의한 3가 비소의 산화는 Mn-AC에 첨착된 MnO_2의 촉매작용 혹은 직접적인 반응에 의한 것으로 여겨진다.

4. 결 론

입상활성탄을 담체로 이용하여 산화망간을 첨착시킨 Mn-AC를 페놀과 3가 비소에 대한 흡착 및 산화특성을 활성탄(AC)과 비교하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 내산성 실험결과 300℃ 이상에서 제조한 Mn-AC는 pH 4 이상의 일반폐수 처리를 위한 흡착제 및 여과재질로 사용할 수 있음을 알 수 있었다.

2) pH 변화에 따른 페놀 제거 결과 AC 및 Mn-AC모두 pH에 독립적인 흡착율을 나타내었지만 전체적으로 Mn-AC를 사용한 페놀제거효율이 AC에 비해 10% 정도 감소하였으며, 페놀 제거효율은 80±5% 정도로 나타났다. 시간변화에 따른 페놀 제거속도 비교 결과 초기 시간대에 페놀의 흡착이 빠르게 이루어졌으며 AC의 경우 2시간 때 약 90%, Mn-AC의 경우 6시간 때 약 70%의 제거율을 나타내었다. 이러한 결과는 활성탄에 첨착된 산화망간에 의한 비표면적 감소와 관계가 있는 것으로 판단된다.

3) Mn-AC에 의한 페놀의 최대흡착량은 AC에 의한 최대흡착량 값의 75%에 해당하였다. 이러한 원인은 활성탄에 산화망간의 첨착에 따른 기공부피의 감소에 기인하는 것으로 여겨진다. Mn-AC의 비표면적은 AC의 약 87%에 해당하였으며, 비표면적의 감소보다 더 크게 감소된 것은 산화망간이 활성탄 표면에 부분적으로 첨착 됨에 따른 기공입구차단에 의한 것으로 여겨진다.

4) As(III)의 pH변화에 산화실험 결과, Mn-AC의 As(III) 산화율이 pH가 낮을수록 높게 나타났으며, pH 6부터는 산화율에 큰 차이를 보이지 않았다. 반면 AC에 의한 3가 비소 산화율은 pH가 높을수록 높게 나타났으며, pH 7부터는 산화율이 급격하게 증가하면서 Mn-AC보다 높은 산화율을 나타내었다.

5) As(III)의 산화속도 비교결과, 모든 시간대에서 Mn-AC의 3가 비소 산화율이 높았으며, 24시간이 경과하였을 때 Mn-AC는 38%, AC는 25%의 산화율을 나타내었다. Mn-AC에 의한 3가 비소의 산화는 첨착된 망간산화물의 촉매작용 혹은 직접적인 반응에 의한 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 2007년도 광운대학교 연구년과 중소기업청의 유니비즈 지원사업의 일부에 의해 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 윤영상, 최순범, 원성욱, “중금속 폐수처리를 위한 기술개발현황 및 장단점 분석,” DICER TechInfo Part I, **3**(7), 68～85(2004).
2. Lin, K., Cooper, W. J., Nickelsen, M. G., Kurucz, C. N., and Waite, T. D., “Decomposition of aqueous solutions of phenol using high energy electron beam irradiation-A large scale study,” *Appl. Radiat. Isot*., **46**, 1307～1316 (1995).
3. 이진용, 이강근, 정형재, 배광옥, “강원도 홍호리 지역 암반대수층의 수리지질 및 지하수 오염취약성 예비조사,” *J. Eng. Geol.*, **10**(1), 27～38(2000).
4. 김주용, 최윤영, 김경웅, 안주성, 김동욱, “철/망간 산화물 피복제를 이용한 오염지하수에서의 As(III) 제거,” 자원환경지질학회지, **38**, 571～577(2005).
5. 성혜련, 공성호, 서승원, 김민경, “화약류와 중금속으로 복합오염된 토양의 동시처리,” 대한환경공학회 추계학술연구발표회, pp. 1484～1490(2004).
6. 이정주, 박재우, “유기오염물질과 중금속의 동시 제거를 위한 흡착제로서 Organobentonite에 관한 연구,” 대한환경공학회 춘계학술연구발표회, pp. 111～112(2001).
7. Lee, Y. H., Um, I. H., and Yoon, J. Y., “Arsenic(III) oxidation by iron(VI) (Ferrate) and subsequent removal of arsenic(V) by iron(III) coagulation,” *Environ. Sci. Technol.*, **37**, 5750～5756(2003).
8. Lee, Y. H., Yoon, J. Y., and Gunten, U. V., “Kinetics of the oxidation of phenols and phenolic endocrine disruptors during Water treatment with ferrate(Fe(VI)),” *Environ. Sci. Technol.*, **39**, 8978～8984(2005).
9. Chang, Y. Y., Kim, K. S., Jung, J. H., Yang, J. K., and Lee, S. M., “Application of iron-coated sand and manganese-coated sand in the treatment of both As(III) and As(V),” *Water Sci. Technol.*, (2006).
10. 이송우, 배상규, 권준호, 나영수, 안창덕, 윤영삼, 송승구, “활성탄의 세공구조와 acetone vapor 흡착특성의 상관관계,” 대한환경공학회지, **27**(6), 620～625(2005).
11. Nakagawa, K., Namba, A., Mukai, S. R., and Tamon, H., “Adsorption of phenol and reactive dye from aqueous solution on activated carbons derived from solid Wastes,” *Water Res*., **38**(7), 1791～1798(2004).
12. Reed, B. E., Vaughan, R. L., and Jiang, L., “As(III), As(V), Hg, and Pb removal by Fe-oxide impregnated activated carbon,” *J. Environ. Eng.*, **126**(9), 869～873(2000).
13. Vaughan, R. L. and Reed, B. E., “Modeling As(V) removal by a iron oxide impregnated activated carbon using the surface complexation approach,” *Water Res.*, **39**(6), 1005～1014(2005).
14. 유목련, 양재규, 이승목, 김근한, “3가철 첨착 활성탄의 안정성 및 구리흡착특성 평가,” 한국물환경학회지, **22**(2), 328～332(2006).
15. 장윤영, 김병권, 홍순철, 서은옥, 양재규, “소성 및 접촉건조 방식에 의해 제조된 망간코팅사의 물리화학적 특성 비교,” 대한환경공학회지, **29**(11), 1207～1212(2007).
16. 윤경식, 권태현, 박윤수, 조강현, 김학희, “약품 활성화로 제조된 활성탄의 페놀흡착,” *Appl. Chem*., **8**(2), 661～664(2004).
17. Driehaus, W., Seith, R., and Jekel, M., “Oxidation of arsenite(III) with manganese oxides in water treatment,” *Water Res.*, **29**, 297～305(1995).
18. Daus, B., Wennrich, R., and Weiss, H., “Sorption materials for arsenic removal from water: a comparative study,”

Water Res., **38**, 2948～2954(2004).

19. 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).
20. Eary, L. E. and Schramke, L. A., "Rates of inorganic oxidation reactions involving dissolved oxygen in chemical modeling of aqueous system," *II, D. C. Melchiorand R. L. Bassett, eds., ACS Symp. Ser.*, **416**, 379～396(1990).