

Improvement of biosand filter embedded with ferric-manganese-silica oxide adsorbent to remove arsenic in the developing countries

개발도상국에서 Hybrid Ferric-Manganese-Silica Oxide를 적용한 비소 제거용 정수 BSFilter 적정기술개발

Ingyu Jeong · Seok Dockko*

정인규 · 독고석*

단국대학교 토목환경공학과

Abstract : Arsenic (As) contamination in drinking water is severe problem for about 100 million people who live in Bangladesh, Cambodia, Nepal, India, Vietnam, Myanmar, Mongolia, and Ethiopia etc. Chronic doses cause skin cancer, blackfoot disease, and cardiac damage. Even though the biosand filter (BSF) is popular in many developing countries, it could not remove effectively hazardous ions as As. Adsorbent is effective and feasible to reduce As. In this study the improved biosand filter (IBSF) was embedded with adsorbent, was tested to evaluate As removal as well as organic removal. In 20 days removal of turbidity, bacteria, and UV_{254} have shown 60-95 % removal. Arsenic was removed more than 99.9 % in the columns embedded with silica oxides of ferric manganese (FM α) while 5.8 ~ 38.3 % in columns without FM α . Isotherm test showed that average amount of the adsorbed arsenic on the oxides was 0.56 mg/G.

Key words : Biosand filter; biofilm, arsenic removal, adsorption, ferric manganese oxide

주제어 : 비소제거, 적정기술, Biofilm, 흡착, 철망간산화제

1. 서론

최근 UNEP(United Nations Environment Programme)이 보고한 보고서(Clearing the Waters: A Focus on Water Quality Solutions, 2010)에 따르면, 수인성 질병으로 사망하는 5세 이하 영아의 수는 한 해 180만명으로, 오염된 물 때문에 사망하는 사람의 수가 전쟁을 포함한 가해 행위로 인한 사망자 수 보다 더 많다고 지적한 바 있다. 또한 최근 발전하고 있는 개도국으로 라오스, 미얀마 캄보디아, 내몽골, 베

트남, 인도, 네팔 등 아시아지역 국가에서 음용수내 비소가 다량 검출되면서 전세계 인구의 1억명 이상이 비소중독에 노출되어 있음이 알려졌다(Southeast Asian Water Environment, 2008). 음용수에 포함된 비소는 피부, 신장, 폐와 방광의 암을 발생시키는 발암물질이며 피부, 신경, 심장 혈관의 질병을 발생시킨다(EPA, 2000a). 인체에 암을 유발시키는 발암 물질로 세계보건기구(WHO)에서는 음용수의 비소농도를 10 $\mu\text{g/L}$ 로 제한하고 있다. 하지만 아시아 지역의 비소 오염은 기준치를 초과하고 있으며, 일부 지역에는 기준치 10배 이상의 비소가 검출된 지역도 있다. 이처럼 수질오염과 기타 중금속에 노출된 음용수는 인류를 위협하는 세계적인 문제로 대두되

* Received 23 September 2013, revised 14 October 2013, accepted 15 October 2013.

* Corresponding author: Tel : 041-550-3516 E-mail : dockko@dankook.ac.kr

고 있다. 고도의 수처리 기술이 보급되지 않는 개발도상국 및 저개발국을 중심으로 적정기술인 BSF(Biosand filter)가 약 20만대 이상 보급되어 있다. 이는 완속모래여과층 Biofilm의 흡착, Mechanical trapping, 산화 작용을 통해 미생물 및 유기물제거 효과가 가격에 비해 효과적이다. 그러나 고농도의 중금속이 함유되어 있는 원수에는 미생물이 제거할수 있는 범위를 벗어나기 때문에 별도의 중금속 제거 프로세스가 필요한 상황이다. 비소제거 방법으로는 응집, 침전을 이용한 물리적 제거방법(A.M. Sancha, 2000; Ahmed et al., 2000)과 태양광을 이용한 산화(Hug et al., 2001) 및 박테리아에 의한 생화학적 산화(Katsoyiannis et al., 2002) 방법이 있으며, RO, NF Membrane을 이용한 막여과 방법(Brandhuber and Amy, 1998)이 있다. 막여과 방식은 이온화된 비소제거에 뛰어난 효능을 가지고 있지만 고가의 유지비용면에서 개발도상국가 및 저개발국가에 적용하기에는 어려움이 있다. 지하수에 비소제거에 대부분은 이온교환 방법(EPA, 2000b)과 알루미늄(Ike et al., 2008), 영가철(Nikolaidis et al., 2003), 망간 코팅 모래(Subramanian et al., 1997)등 금속 산화물을 이용한 흡착방법으로 비소를 제거하는 연구가 진행되었다.

본 연구에서는 비소에 오염된 원수를 사용하여 철-망간-규소를 합성한 금속 흡착제를 BSF의 중간층에 삽입하여, 흡착제와 BSF를 복합적으로 사용하는 비소 제거 기능을 향상시킨 가정 및 마을단위 규모의 정수시설의 활용을 목표로 한다.

2. 연구방법

2.1 철-망간-규소 흡착제(Ferric manganese silica oxidant : FM α)

본 실험에서 비소제거를 목적으로 사용하는 흡착제는 기존에 연구된 철-망간 산화물(Chang et al., 2010; Zhang et al., 2009;

Wu et al., 2011)에 입자 반응 표면적 확대를 위하여 구조체를 강화시킬 수 있도록 있는 규소(Si)를 추가하여 혼합한 형태로 FeSO₄·7H₂O, KMnO₄, Celite (Rv 545) 3:1:6의 몰 비율로 혼합하여 구성하였다. pH조정은 NaOH 0.1 M 이 용하여 7±0.5로 조정하였으며, 철-망간-규소 혼합 용액을 6시간 혼합, 8시간 이상 침전시킨다. 혼합용액의 상정수를 제거하고 남은 침전물을 90 °C에서 12시간 건조시킨 후 체거름하여 1~2 mm입경의 흡착제를 사용하였다.

2.2 흡착제 Batch Sorption Test

본 연구에서 조제한 철-망간-규소 흡착제(FM α)의 성능비교를 위하여, 현재 많이 사용되고 있는 흡착제인 GFH(granular ferric hydroxide, Germany)와 FE-SEM(Field-Emission Scanning Electron microscopy, JEOL-JMS7500F)분석과 흡착비교 실험을 실시하였다. 실험에서 원수는 다음과 같이 조제하여 사용하였다. Na₂HAsO₄·7H₂O를 증류수에 녹여 비소농도 11 mg/L로 맞추후 중탄산나트륨(NaHCO₃)과 염화나트륨(NaCl)을 넣어 이온화 농도를 각각 0.5 × 10⁻³ M과 1 × 10⁻³ M로 조정하였다. 인공지하수 1L에 FM α 와 GFH를 각각 2, 7, 14, 20 g을 주입하였다. 주입된 원수의 pH 조정은 H₂SO₄ 0.1 M을 이용하여 pH 7.5로 조정하고 shaker table을 이용하여 20 °C에서 125 rpm으로 교반하였다. 5일간 실험하였으며, 24시간 단위로 Sampling 하여 1.2 μ m 유리섬유 필터(Whatman GF/C)필터로 전처리후 ICP 분석하였다.

2.3 흡착제 연속 Column Test

본 실험에서 철-망간-규소 흡착제 연속 Column Test를 통하여 흡착제의 파괴점(break-through) 성능을 비교 분석하였다. 직경 0.7 cm의 유리 column에 FM α 와 GFH를 각각 2 g씩 주입하였다. 원수는 인공조건 없이 비소가

0.018 mg/L 함유되어 있는 자연계 지하수를 이용하였으며, 정량펌프를 사용하여 10 ml/min의 유량으로 수리학적 부하율은 9.8 m/hr로 유지하였다. 시료는 10시간 단위로 샘플링 하고 처리 유량을 측정하였다. 샘플은 ICP 분석을 통하여 비소 제거량을 분석하였다.

2.4 BSfilter 연속실험 장치 구성

본 실험은 단순모래여과, BSFilter, 흡착제를 포함하는 BSFilter간의 비소제거 성능과 기타 미생물 및 유기물 제거 성능의 변화를 확인하기 위한 실험으로 크게 3가지로 장치를 구성하였다. 안정화후 15일간 완속여과 운전에서 원수의 조건을 일정하게 유지하기 위한 원수탱크와 연속적인 운전을 위한 정량펌프, 반응조 Column 을 아래의 Fig. 1 과 같이 4개로 구성하였다

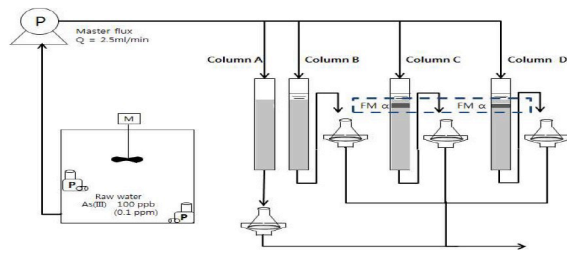


Fig. 1 Schematic of BSfilter

각기 다른 조건의 Lab scale sand filter를 구성하기 위하여 내경 3 Cm의 column 타입의 반응조를 사용하였으며, 여재는 표준사(HS-634A)를 체거름하여 700 ~ 1000 μm 크기의 여재를 사용하였다. 외부 투입관에 의한 반응조 내 미생물의 유기물 및 중금속 제거 향상능력에 변화 영향을 알아보기 위하여 하나의 Column D은 빛에 노출되도록 하였으며, 나머지 3개의 Column A, B, C은 외부 투입관을 차단하도록 암실을 조성하여 운전하였다. 2개의 Column C, D에 FMA를 여재층에 5 g 삽입하여 다층형 여과 방식이 되도록 설계하였으며, 흡착제는 전체 여과사에 10 %를 넣어 장치를 구성하였다.

Table 1. Condition for operation

Column	Biofilm	흡착제	Sunlight
A	×	×	×
B	○	×	×
C	○	○	×
D	○	○	○

2.5 BSF 연속 실험의 원수 구성

본 실험에서는 사용되는 원수는 국내 호소수를 이용하여 GF/C 유리섬유 필터로 전처리 후 사용하였으며, 본 호소수에 비소를 주입(spiking) 하였다. 사용된 비소는 아비산염(NaAsO_2)을 사용하였으며, 100 μg/L의 농도를 이용하여 실험에 사용하였다. 호소수의 평균 탁도는 8.5 ~ 9 NTU의 값을 보였으며, Kaolin을 사용하여 인공탁도를 발생시켜 사용하였다. 원수탱크 내부의 원수가 균질한 상태가 될수 있도록 혼화기와 수중 펌프 2대를 이용하여 내부에 지속적인 흐름을 주었다.

2.6 연속 실험 운영 및 분석

본 실험에서는 완속여과 조건에 맞추어 여과부하율 5 m³/m²/day로 운전하기 위하여, Master flux를 사용하여 2.5 ml/min의 유량을 공급하였다. 반응조의 안정화를 위하여 증류수를 이용하여 48시간 이상 예비운전을 실시하였다. 증류수를 이용한 예비운전을 통하여 여재층 내부의 공극이 안정화 된 후에 실험실 온도 20±5 °C, 수온 20±2 °C 조건에서 약 6일간 BSF의 biofilm층 증식을 위해 원수를 이용하여 안정화 운전을 추가적으로 실시하였다. 분석은 안정화 기간을 포함하여 총 18일간 모니터링 하였으며 측정항목은 UV₂₅₄, 탁도, 일반세균 분석을 하고 비소 분석은 수질오염공정시험기준 (2011) 방법을 이용하여 분석하여, 성능에 대한 효율을 평가 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Batch Sorption Test 결과

Batch Test의 주입된 원수의 분석 결과 원수의 비소농도는 11.18 mg/L의 결과를 보여 주었으며, FM- α 및 GFH의 흡착 밀도에 대한 접촉 시간의 결과는 Fig.2와 같다. 115 hr 접촉시간 동안에 대부분의 흡착은 실험 시작 48 hr 이내에 급속한 흡착능을 보였으며 이후 흡착 농도의 차이는 보이지 않았다. 이는 FM α 와 GFH 모두 흡착 평형시간까지 48 hr가 경과됨을 알 수 있다. 두 흡착제 간의 5 %미만의 흡착능의 차이는 흡착제 입자의 크기 차이로 인한 접촉면적의 차이로 발생한 것이다. 하지만 두 흡착제 간의 중량에 따른 흡착 효율은 동일한 흡착 효과를 보인다. 두 흡착제의 흡착결과를 통해 등온 흡착식 중 Langmuir Isotherm, Freundlich Isotherm, Linear Isotherm을 적용하여 보았다.

Langmuir Isotherm은 (1)식과 같으며, q_s 는

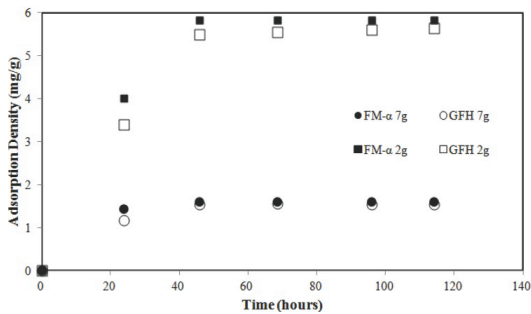


Fig. 2 Arsenic adsorption densities vs. contact time for FM α and GFH tests

수착된 농도로 흡착밀도(mg/g)이며, q_m 은 흡착제의 최대 피흡착제 수용능력(mg/g), C 는 피흡착제의 수용액 농도(mg/L), K_{ads} 는 흡착제의 피흡착에 관한 친화도이다.

$$q = q_m \frac{K_{ads} C}{1 + K_{ads} C} \quad (1)$$

Freundlich Isotherm은 실험을 통해 얻은 경험적인 식으로 (2)식을 통하여 표현할 수 있으며, $n = 1$ 경우 선형등온식(Linear Isotherm)으로 표현된다.

$$q = KC^{1/n} \quad (2)$$

이와 같이 3가지 흡착평형 등온식을 통하여 FM α 와 GFH의 흡착 Model을 적용한 결과 다음 Table 2와 같은 결과를 보였다. 가장 적합한 모델을 결정하기 위해 R^2 값에 기초하여 분석한 결과 선형 등온식이 Freundlich과 Langmuir의 등온선식보다 적합하였다.

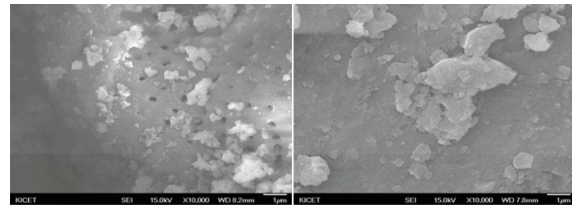


Fig. 3 SEM analysis of the adsorbents; FM α (left) and GFH (right)

3.2 Column Test를 통한 EBCT

실험에 사용한 지하수 원수의 분석결과는 다

Table 2. Isotherm data for As adsorption to FM α and GFH

adsorbent	Biofilm	q_{eq} (mg/g)	C_{eq} (mg/L)	$\log q$	$\log c$	$1/q$	$1/c$
FM α	2	5.585	0.015	0.75	-1.82	0.18	65.51
	7	1.597	0.007	0.20	-2.15	0.63	139.68
	14	0.799	0.004	-0.10	-2.43	1.25	266.38
	20	0.599	0.002	-0.25	-2.68	1.79	474.61
GFH	2	5.585	0.014	0.75	-1.85	0.18	71.50
	7	1.598	0.001	0.20	-3.18	0.63	1526.72
	14	0.799	0.001	-0.10	-3.05	1.25	1126.13
	20	0.599	0.000	-0.25	-3.51	1.79	3235.20

음 Table 3 과 같다. 원수는 낮은 철, 망간 이온을 포함하고 있었으며, UV_{254} 수치가 0.015 cm^{-1} 로 매우 낮은 수치를 보였다. 이는 지하수 원수에 비소흡착에 방해물질이 될 수 있는 유기물량이 매우 적음을 알 수 있다.

Table 3. Water quality characteristics of As column study feed water

Parameter	Value	Units
As Concentration	0.018	mg/L
pH	7.92	-
Conductivity	305	μS
Total Fe	0.03	mg/L
Total Mn	0.08	mg/L
UV_{254}	0.015	1/cm

Fig. 4는 두 흡착제의 비소 유입농도에 따른 유출농도를 EBV(Empty Bed Volumes)에 따라 보여준다. 실험결과 $FM\alpha$ 와 GFH 모두 파과점 까지 같은 패턴의 흡착변화를 보였으며, 흡착제의 EBV는 $FM\alpha$ 는 30,000, GFH는 40,000의 결과를 보였다. 실직적인 사용에 있어서 20,000에서 30,000의 EBV로 설계하는 것이 효율적인 운영에 적합하며, full-scale로 EBTC 10 min, 1일 EBV 144 로 운전했을 경우 0.001 mg/L 파과까지 약 145일 소요될 것으로 예상된다.

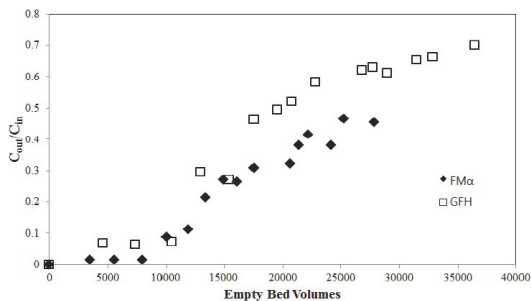


Fig. 4 As breakthrough data for $FM\alpha$ and GFH

3.3 UV_{254}

아로마틱 계열의 2중 결합 유기물에 반응하는 UV_{254} 흡광도 결과는 Fig. 5 에 나타나 있으며, 원수는 최저 0.069 cm^{-1} 에서 최대 0.138 cm^{-1} ,

평균 0.096 cm^{-1} 의 농도로 유입되었고, 처리수는 최저 0.042 cm^{-1} 에서 최대 0.055 cm^{-1} 값을 보였다.

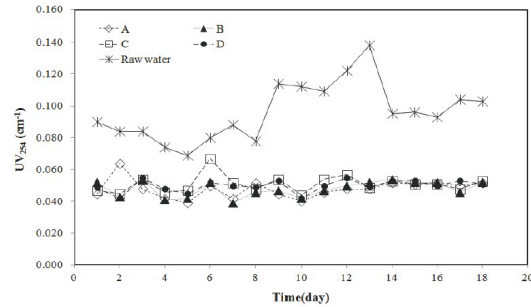


Fig. 5 UV_{254} test results

처리수 UV_{254} 값은 평균 0.049 cm^{-1} 로 47.3%의 제거율을 보였으며, Column C, D에서 최대 64.5%의 제거율을 보였다. 빛의 차단 유무에 따른 미생물의 증식 및 유기물질의 제거 특성 및 미생물 생장의 차이는 보이지 않았다. 완속모래여과를 통하여 미량 유기물질의 일부의 제거가 가능하며, 원수의 변동적인 UV_{254} 수치의 변화와는 다르게 일정한 처리 결과를 보여줌을 알 수 있다.

3.4 탁도

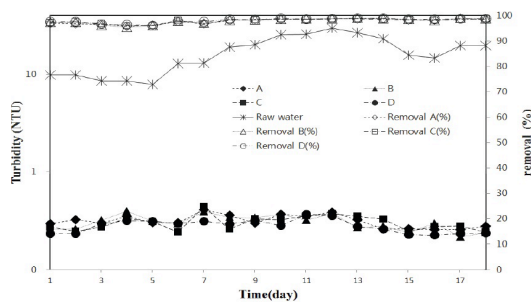


Fig. 6 Turbidity test results

Fig. 6은 평균 20 NTU의 유입 원수에 대하여 4개의 Column 처리후 잔류 탁도를 분석한 결과이다. 그 중 D Column의 처리수 평균 탁도는 0.28 NTU로 가장 낮은 수치를 보였으며, A Column 의 평균 탁도는 0.31 NTU로 Column 중 가장 높았다. 하지만 4개의 Column 모두

0.5 NTU 미만의 낮은 탁도를 보였으며, Column B, C, D는 0.3 NTU 미만의 탁도를 보였다. 4개 Column의 평균 제거율은 98.4 % 이상으로 변동적인 탁도에 대하여도 일정한 제거율을 보였다. 이는 완속모래여과에 의하여 수중 유기물 및 무기물의 제거가 가능하며, Biofilm이 존재할 경우 생물막에 의한 흡착과 산화가 부수적으로 나타나 것으로 사료된다. 또한 흡착제가 삽입된 Column C, D의 처리수 탁도가 흡착제가 삽입되지 않은 BSF(Column B)의 처리수와 차이를 보이지 않았다. 이는 철-망간-규소 흡착제의 유출이 없으며, 탁도 제거에 영향을 주지 않음을 보여주는 결과 이다.

3.5 일반세균

Column의 일반세균 제거능력에 관한 결과는 Fig. 7과 같다. 원수는 1,800 CFU/mL부터 140 CFU/mL 까지의 변동적인 유입을 보였으며, 처리수는 약 8일후 평균 41 CFU/mL의 안정적인 결과를 보였으며, 이는 6일간의 미생물 증식의 안정화 기간 이후 2일 간의 처리결과이다. 안정화 기간 이후 Column의 최대 일반세균 수는 90 CFU/mL를 초과하지 않았으며, 16일 측정 결과는 25 CFU/mL 이하의 값을 보였다. 안정화 기간이후 Column의 미생물 처리 효율은 88.2 % ~ 98.4 %로 유입원수의 일반세균의 변동과는 다르게 안정적인 결과를 보였으며, 흡착제의 삽입 유무와 관계없이 일반세균 제거 효율을 보였다.

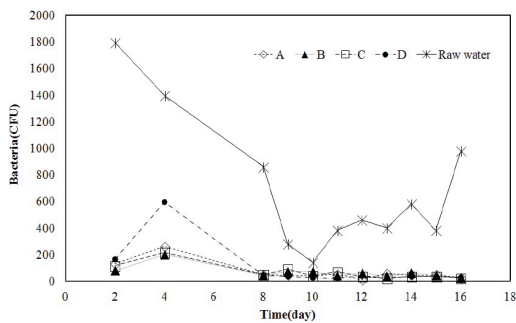


Fig. 7 Bacteria test results

3.6 비소 (As)

각 Column의 비소제거 결과는 Fig. 8과 같다. 흡착제가 없는 Column A, B의 경우 평균 10 %미만의 제거율을 보였다. 반면 흡착제를 모래층 사이에 충전한 Column C, D의 경우 분석 기간 동안 비소가 흡착되어 전혀 검출되지 않았다. Column A, B의 경우 운전 10일 이내 파과점에 도달하였으며, 10일간 각각 0.63 mg, 0.36 mg의 제거를 보였다. 실험기간 중 100 %의 제거율을 보인 Column C, D의 경우 18일간 4.29 mg의 비소를 제거하였으며, 파과점에 도달하지 않았다.

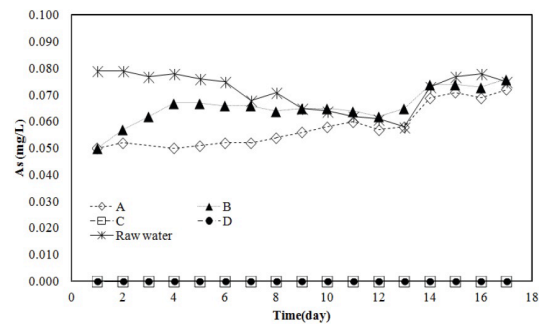


Fig. 8 Arsenic residual concentration

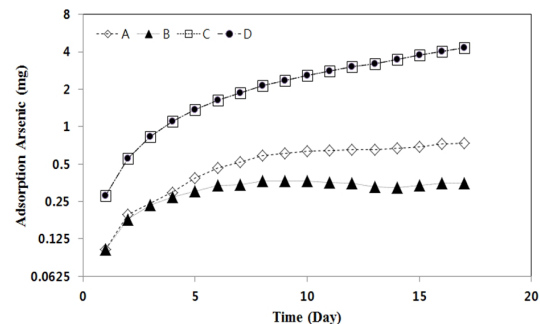


Fig. 9 Cumulative arsenic removal

4. 결론

비소는 아프리카를 비롯하여 방글라데시, 캄보디아, 네팔, 인도 등 많은 개발도상국의 음용수에 함유되어 있다. 본 연구에서는 흡착제를 모래층에 삽입하여 BSFfilter의 효과를 검토하였다. 두 종류의 흡착제, FM α 와 GFH, 의 흡착능

력은 비슷한 결과를 보였으며 두 흡착제 모두 흡착 평형시간까지 48 hr가 경과됨을 알 수 있다. 3가지 흡착등온식을 통하여 결과를 적합한 모델을 결정하기 위해 분석한 결과 선형등온식이 가장 적합하였다. 탁도는 Column 모두 0.5 NTU 이하의 값을 보였으며, 일반세균은 6일간의 미생물 층의 안정화 기간 이후 98.4 %로 흡착제의 삽입 유무와 관계없이 일반세균 제거 효능을 보였다. 비소는 흡착제가 없는 Column A, B의 경우 평균 10 %미만의 제거율을 보였으나, 흡착제 (FM α)를 충전한 C, D Column의 경우 실험기간 중 100 %의 제거율을 보여 저렴하면서 비소 제거에 효과적임을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 환경부 2013년 Eco-Innovation project (Global Top project)에서 지원받아 수행하였습니다.

참고문헌

A.M. Sancha (2000). Removal of arsenic from drinking water supplies: Chile experience. *Water Supply*, **18**, pp. 621-625

Ahmed, F., Jalil, M.A., Ali, M.A., Hossain, M.D., Badruzzaman, A.B.M. (2000). An overview of arsenic removal technologies in BUET. In: Ahmed, M.F. (Ed.), *Bangladesh Environment-2000. Bangladesh Poribesh Andolon*, pp.177-188.

Brandhuber, P., and Amy, G. (1998). Alternative Methods for Membrane Filtration of Arsenic from Drinking Water. *Desalination*, **117**(1-3), pp. 1-10.

EPA, 2000a. Technologies and Costs for Removal of Arsenic from Drinking Water U.S. EPA, EPA 815R00028, Prepared by Malcolm Pirnie, Inc. under contract 68C60039 for EPA ORD, December 2000

EPA, 2000b. Regulations on the Disposal of Arsenic Residuals from Drinking Water Treatment Plants. Office of Research and Development, U.S. EPA, EPA/600/R-00/

025. May 2000.

Fangfang Chang, Jiuhui Qu., Ruiping Liu¹, Xu Zhao¹, Pengju Lei. (2010). Practical performance and its efficiency of arsenic removal from groundwater using Fe-Mn binary oxide. *Journal of Environmental Sciences*, **22**(1), pp. 1-6

Gaosheng Zhang, Huijuan Liu, Ruiping Liu, Jiuhui Qu. (2009). Adsorption behavior and mechanism of arsenate at Fe-Mn binary oxide/water interface. *Journal of Hazardous Materials*, **168**, pp. 820-825

Hug, S.J., Canonica, L., Wegelin, M., Gechter, D., Gunten, U.V., (2001). Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters. *Environ. Sci. Technol.* **35**(10), 2114-2121

Ike, M., Miyazaki, T., Yamamoto, N., Sei, K., Soda, S. (2008). Removal of arsenic from groundwater by arsenite-oxidizing bacteria. *Wat. Sci. Technol.* **58**(5), pp.1095-1100.

Kun Wu, Hongjie Wang, Ruiping Liu, Xu Zhao, Huijuan Liu, Jiuhui Qu. (2011). Arsenic removal from a high-arsenic wastewater using in situ formed Fe-Mn binary oxide combined with coagulation by poly-aluminum chloride. *Journal of Hazardous Materials*, **185**, 990-995

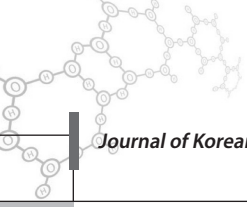
K. Fukushi. (2008). Southeast Asian Water Environment. *International Water Association*

Katsoyiannis, I.A., Zouboulis, A.I., Althoff, H.W., Bartel, H., (2002). As(III) removal from groundwater using fixed bed upflow bioreactors. *Chemosphere* **47**, 325-332

K.S. Subramanian, T. Viraraghavan, S. Tanjore. (1997). Manganese greensand for removal of arsenic in drinking water *Water Qual. Res. J. Can.*, **32**, pp. 551-556

N.P. Nikolaidis, G.M. Dobbs, J.A. (2003). Lack-ovic Arsenic removal by zero valent iron: field, laboratory and modelling studies. *Water Res.* **37**, pp. 1417-1425

R. Vahala. (2002). Two-step granular activated carbon filtration in drinking water treatment. *Helsinki University of Technology*.



Ph.D. dissertation,
UNEP (United Nations Environment Programme).
(2010). Clearing the waters: A focus on
water quality solutions. Nairobi: UNEP
환경부. (2011). 2011년도 먹는물 수질관리지침.