

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)을 이용한 지하수 내 비소 제거기술

윤지영^{1,2} · 고경석^{1*} · 유용재² · 전철민¹ · 김규범³

¹한국지질자원연구원, ²충남대학교 지질환경과학과, ³한국수자원공사 K-water연구원

Arsenic Removal Using Iron-impregnated Granular Activated Carbon (Fe-GAC) of Groundwater

Ji young Yoon^{1,2}, Kyung-Seok Ko^{1*}, Yongjae Yu², Chul-Min Chon¹ and Gyoo-Bum Kim³

¹Geologic Environment Division, Korea Institute of Geoscience & Mineral Resources (KIGAM)

²Department Geoenvironmental Sciences, Chungnam National University

³K-water Institute, Korea Water Resources Corporation

Recently it has been frequently reported arsenic contamination of geologic origin in groundwater. The iron-impregnated granular activated carbon (Fe-GAC) was developed for effective removal of arsenic from groundwater in the study. Fe-GACs were prepared by impregnating iron compounds into a supporting medium (GAC) with 0.05 M iron nitrate solution. The materials were used in arsenic adsorption isotherm tests to know the effect of iron impregnation time, batch kinetic tests to understand the influence of pH, and column tests to evaluate for the preliminary operation of water treatment system. The results showed that the minimum twelve hours of impregnation time were required for making the Fe-GAC with sufficient iron content for arsenic removal, confirmed by a high arsenic adsorption capacity evaluated in the isotherm tests. Most of the impregnated iron compounds were iron hydroxynitrate ($\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) but a small quantity of hematite was also identified in X-ray diffraction(XRD) analysis. The batch isotherms of Fe-GAC for arsenic adsorption were well explained by Langmuir than Freundlich model and the iron contents of Fe-GAC have positive linear correlations on logarithmic plots with Freundlich distribution coefficients (K_F) and Langmuir maximum adsorption capacities (Q_m). The results of kinetic experiments suggested that Fe-GAC had the excellent arsenic adsorption capacities regardless of all pH conditions except for pH 11 and could be used a promising adsorbents for groundwater arsenic removal considering the general groundwater pH range of 6-8. The pseudo-second order model, based on the assumption that the rate-limiting step might be chemisorption, provided the best correlation of the kinetic experimental data and explained the arsenic adsorption system of Fe-GAC. The column test was conducted to evaluate the feasibility of Fe-GAC use and the operation parameters in arsenic groundwater treatment system. The parameters obtained from the column test were the retardation factor of 482.4 and the distribution coefficient of 581.1 L/mg which were similar values of 511.5-592.5 L/mg acquired from Freundlich batch isotherm model. The results of this study suggested that Fe-GAC could be used as a promising adsorbent of arsenic removal in a small groundwater supply system with water treatment facility.

Key words : groundwater, arsenic, iron-impregnated granular activated carbon, adsorbent, water treatment system

최근 들어 지질기원에 의해 발생하는 지하수내 비소오염이 많이 보고되고 있다. 본 연구에서는 지하수내 비소를 효과적으로 제거하기 위하여 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)을 제조하고 이에 대한 흡착능을 평가하였다. Fe-GAC는 질산염철 용액으로 입상활성탄에 철화합물을 침착시켜 제조하였으며, 이를 이용하여 침착반응시간에 따른 등온흡착, pH에 따른 비소 동력학 흡착반응 및 수처리시스템 예비평가를 위한 칼럼실험을 수행하였다. 연구결과 침착반응 시간이 최소 12시간 이상에서 비소 제거에 필요한 철의 함량을 가진 Fe-GAC가 제조되었으며, 이들의 흡착능은 등온흡착실험에서도 확인되었다. 입상활성탄에 침착된 철화합물은 XRD 분석결과 대부분 질산염수산화철($\text{Fe}_4(\text{OH})_{11}\text{NO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)이었으나 일부 소량의 적철석(Fe_2O_3)도 관찰되었다. 등온흡착실험은 Langmuir가 Freundlich 모델보다 더 적합하였으며,

*Corresponding author: kyungsok@kigam.re.kr

모델링 결과 얻어진 Freundlich 분배계수(K_f) 및 Langmuir 최대 흡착량(Q_m)은 입상활성탄에 침착된 철 함량과 로그-로그 양의 상관관계를 보여주었다. 동력학 흡착실험 결과 pH 11을 제외한 모든 조건(pH 4-9)에서 Fe-GAC는 비소에 대해 뛰어난 흡착능을 나타내었으며, 따라서 일반적인 지하수의 pH가 6-8 사이임을 고려하면 Fe-GAC는 비소를 흡착에 매우 효과적인 흡착제로 이용될 것이다. 동력학 모델링 결과 Fe-GAC와 비소의 흡착은 화학적 흡착(chemisorption) 과정을 나타내는 pseudo-second order 모델이 가장 적합하였다. 비소 수처리시스템에 대한 예비 평가를 위하여 칼럼 실험을 수행한 결과, 지연계수 482.4이고 분배계수 581.1 L/mg으로 이는 12-24시간 침착반응에서 제조된 Fe-GAC의 Freundlich 등온흡착 모델의 분배계수(511.5-592.5 L/mg)와 유사한 값을 나타내었다. 이러한 연구결과는 향후 지하수를 활용하는 마을상수도의 수처리시스템에서 Fe-GAC가 지하수의 비소를 제거하는 뛰어난 흡착여제로 사용될 수 있음을 나타내는 것이다.

주요어 : 지하수, 비소, 철침착 입상활성탄, 흡착제, 수처리시스템

1. 서 론

마을상수도는 2009년 환경부 자료에 의하면 전 인구의 4% 정도인 203만명 정도가 음용수로 이용하고 있는 중요한 수자원이다. 이러한 마을상수도의 수원에서 지하수는 전체의 76%로 가장 많은 비율을 차지하여 가장 중요한 수자원으로 인식되고 있다. 지하수는 마을상수도 뿐만 아니라 학교, 식당, 목욕탕 및 유사시 비상급수시설 등에서 음용수와 생활용수로 가장 널리 사용되고 있다. 최근 들어 기후변화에 따른 수자원의 안정성 확보가 중요하게 인식되고 있으며, 따라서 기후변화에 취약한 지표수보다 안정적인 청정 지하수를 활용하는 방안들이 지속적으로 수행되고 있다. 지하수를 마을상수도로 활용하는데 있어 수질에 문제를 일으키는 주요 요인은 대장균, 일반세균, 질산성질소, 탁도 등이 가장 널리 것으로 알려져 있다. 그러나 최근 들어서는 지질기원에 의해 발생하는 불소, 비소, 라돈과 우라늄 같은 방사성물질 등이 주요한 오염원으로 인식되고 있다. 특히 지하수내의 비소는 전 세계적으로 잘 알려진 독성물질로써 아르헨티나, 방글라데시, 인도, 파키스탄, 멕시코, USA, 태국 등 많은 나라에서 비소 오염의 사례가 보고되고 있다. 그 중 오염이 가장 심각한 방글라데시는 지하수내 비소 농도가 1,000 µg/L 이상인 것이 발견되어 인간의 목숨까지 위협하는 상황에 놓여있고(Mondal *et al.*, 2007), 인도의 서부 벵갈 지역 역시 지하수내 비소오염 문제에 많은 어려움을 겪고 있다(Pal *et al.*, 2002). 비소는 미량에도 매우 독성이 강하기 때문에 국제보건기구(WHO)에서는 1993년에 먹는물의 최대 비소농도(MCL)를 0.01 mg/L 이하로 지정하였다. 현재 우리나라의 비소의 먹는물 수질기준은 0.05 mg/L이지만 2011년부터는 수질기준을 WHO, 미국 및 일본과 동일한 0.01 mg/L로 강화하는

법안이 입법 고시되어 있다.

지하수내 존재하는 비소는 다양한 산화상태로 존재하나 3가(arsenite)와 5가(arsenate)의 무기물 형태가 대부분을 차지하며 이는 평형상태의 산화환원전위(Eh)와 수소이온농도(pH)에 의해 결정되어진다(Smedley and kinniburgh., 2002). 지하수내 비소종은 산화환경에서 5가 비소($H_3AsO_4^0$, $H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, AsO_4^{3-})가 안정하며 환원환경에서는 3가 비소($H_3AsO_3^0$, $HAsO_3^-$, $HAsO_3^{2-}$, AsO_3^{3-})가 안정하다. 이처럼 대부분의 비소는 지하수내에서 음이온이나 전하를 띄지 않는 화학종으로 존재하므로 이러한 특성에 따라 흡착 등 거동이 지배되어진다. 그러므로 지하수내 비소를 제거하기 위해서는 이러한 비소의 수중에서의 이화학적 특성을 이해하는 것이 비소오염 문제 해결에 있어서 가장 중요한 부분이라 할 수 있다.

지하수내 비소를 제거하는 기술은 이미 많은 선행연구가 진행되어 왔으며, 특히 미국 환경청(EPA)에서는 가장 넓게 활용되고 있는 소규모 급수시설의 비소 수처리기술인 산화/침전법, 침전·응집법, 흡착·이온교환법, 막여과법에 대한 적용방안을 제시하였다(EPA, 2003; Mohan and Pittman, 2007). 이러한 다양한 수처리기술 중에서 최근 들어 소규모급수시설에서 가장 경제적이고 효과적인 방법으로 흡착 및 이온교환법이 각광을 받고 있으며 그중에서도 철기반흡착제(IFS, iron based sorbents)가 널리 활용되고 있다(Mohan and Pittman., 2007). 철기반 흡착제를 이용한 비소 수처리기술은 공정이 비교적 간단하고 흡착제로 사용되는 물질들의 비용이 저렴하며 수처리 효율도 뛰어나 가장 효율적인 방법으로 알려져 있다. 철기반흡착제를 활용한 지하수내 비소 수처리 연구는 국내외 여러 연구자들에 의해 수행되었으며 최근에는 EPA에서 비소 수처리프로그램을 운용하면서 실제 적용을 하고 있는

사례도 많이 발표되었다(Yean *et al.*, 2005; Bang *et al.*, 2005; Kundu and Gupta, 2005; Yu *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2005; Ko *et al.*, 2004). 최근 들어서는 정수처리 공정에서 사용되는 활성탄에 산화철을 침착시켜 비소를 제거하는 기술에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다(Fierro *et al.*, 2009; Mondal *et al.*, 2009; Jang *et al.*, 2008). 활성탄이 다른 기반체에 비해 비용이 저렴하고 다공질 물질이며 비표면적이 매우 크므로, 활성탄에 산화철이 침착된 흡착제를 이용한 비소 수처리시스템은 제거 효율이 높고 수처리공정도 설비 구성이 간단하며 실제 운용이 비교적 간편한 것으로 알려져 있다.

따라서 본 연구에서는 입상활성탄에 철화합물을 침착시킨 비소흡착제를 개발하여 비소 제거의 효율성을 평가하고자 하였다. 제조된 철침착 입상활성탄은 특히 지하수를 활용한 마을상수도의 수처리시설에 활용될 수 있는 흡착제로서의 경제적 측면과 사용 편의성을 담보할 수 있는지에 대한 평가에 중점을 두고 연구를 수행하였다. 이러한 목적을 달성하기 위하여 철침착 활성탄의 비소 제거 효율에 가장 중요한 인자인 철화합물이 활성탄에 침착되는 기작과 시간 등을 파악하여 최적의 철침착 입상활성탄(Fe-GAC) 제조방법을 알아보고자 하였다. 또한 제조된 철침착 입상활성탄을 이용하여 반응시간 및 pH 등의 요인에 따른 흡착특성을 등온흡착실험, 동력학 흡착실험 및 칼럼실험을 이용하여 비소의 흡착능에 대한 평가를 수행하였다. 이러한 실험 결과를 바탕으로 철침착 활성탄(Fe-GAC)이 마을상수도 비소 수처리에 효율적이고 적절한 흡착제로 사용될 수 있는지를 판단해 보고자 하는 것이 본 연구의 목적이었다.

2. 연구방법

2.1. 철침착 입상활성탄(Fe-GAC) 제조

지하수내 비소 제거에 이용되는 흡착제인 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)은 국내에서 생산되는 코코넛계를 원료로 하는 입상활성탄 제품(SLS-100, 삼천리활성탄소(주))을 사용하여 제조하였다. 실험에 사용한 입상활성탄(SLS-100)의 특성을 살펴보면, 입상활성탄의 충전 밀도는 0.43-0.48 g/cm³, 비표면적은 1,100 m²/g, 수분 함량은 5%, 입도는 8-30 mesh이었다(http://www.samchullyac.co.kr). 철침착 입상활성탄(Fe-GAC) 제조를 위해 사용된 입상활성탄은 비소 수처리 공정에서 미세 활성탄 입자에 의한 수처리 효율의 감소와 생산

된 처리수의 수질을 양호하게 유지하기 위하여 체로 쳐서 18 mesh(0.98 mm) 이상인 것만 선택되었다. 체로 걸러진 입상활성탄은 표면의 불순물을 제거하고 산으로 활성화시키기 위해서 0.1 M HCl 용액과 24시간 반응시킨 후에 증류수로 여러번 세척하고 103±2°C에서 24시간 동안 건조하여 실험에 사용하였다.

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)은 Fierro *et al.* (2009)에서 제안한 방법과 유사한 방법으로 제조되었다. 먼저 산처리된 입상활성탄(GAC)은 0.05 M Fe(NO₃)₃·9H₂O 용액(ml)과 1:15의 비율로 실온에서 2시간 동안 방치시켜 입상활성탄에 철화합물이 침착되도록 수평회전탱기(50°C, 120 rpm)에서 반응을 유도하였다. 이때 철화합물이 입상활성탄에 침착되는 시간에 따른 변화를 알아보기 위하여 각각 1, 3, 6, 12, 18, 24시간 동안 침착반응실험을 수행하였다. 제조된 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)은 증류수로 세척하여 남아있는 산을 제거한 후 80°C에서 24시간 건조하였다. 침착된 철의 함량을 측정하기 위하여 5 M HCl 20 ml에 Fe-GAC 0.4 g을 1시간 동안 반응시킨 후 반응용액은 0.45 μm 멤브레인 필터로 여과하여 유도결합플라즈마분광분석기(ICP-AES; Ultima 2C, Jovin Yvon, France)를 이용하여 분석하였다.

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 특성을 알아보기 위하여 광물분석과 내구성 실험을 수행하였다. Fe-GAC에 피복된 광물의 특성을 알아보기 위하여 X선 회절 분석기(XRD; MPD, Phillips, Netherland)로 광물감정을 실시하였으며, 산과 알칼리 내구성을 알아보기 위하여 0.001 M HCl과 0.01 M NaOH 20 ml에 GAC와 Fe-GAC 0.4 g을 반응시켜 내구성 실험을 하였다(Kuan *et al.*, 1998). 이때 철화합물에 침착된 총 철의 함량은 6 M HCl을 이용하였다. 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)과 입상활성탄(GAC; SLS-100)의 비표면적(surface area) 및 공극크기(pore size)는 한국기초과학지원연구원 전주센터에서 비표면적/공극크기 분석기 (UPA-150, Microtrac, USA)를 이용하여 측정하였다.

2.2. 비소 흡착 실험

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 비소 흡착능을 평가하기 위하여 등온흡착실험(batch isotherm test), 동력학 반응실험(batch kinetic test) 및 칼럼실험(column test)을 수행하였다. 흡착실험을 위하여 사용된 비소(V) 용액은 이온강도 0.01 M NaNO₃를 배경용액으로 사용하여 Na₂HAsO₄·7H₂O를 이용하여 비소 용액을 제조하였으며, 흡착실험에서 비소 용액의 pH는 0.01 M 염산

(HCl)과 0.01 M 수산화나트륨(NaOH)을 이용하여 조절하였다. 모든 실험 용액은 초순수(Q-H2O, Millipore Corp., USA) 증류수를 사용하여 제조하였고, 흡착실험 반응용액의 비소 농도는 ICP-AES (Ultima 2C, Jovin Yvon, France)를 이용하여 분석하였다.

등온흡착실험에 초기 비소 농도는 1, 2, 3, 4, 5, 7, 10 mg/L 이었으며 pH는 7.0-7.2 조건에서 실험을 수행하였다. 흡착 실험은 25 ml HDPE 시료병에 Fe-GAC 0.1 g과 비소 용액 20 ml를 섞어 24시간 수평항온진탕기(25°C, 150 rpm)에서 교반하여 반응시켰다. 각각의 실험은 최소 2반복 하였으며, 반응용액은 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하고 시료용액은 ICP-AES를 이용하여 비소 농도를 분석하였다. 흡착실험 결과는 Freundlich와 Langmuir 모델을 이용하여 최적화시켜 분포계수(K_f)와 최대흡착량(Q_m) 등의 인자를 구하였다.

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)에 대한 비소 흡착에 영향을 미치는 pH와 시간에 따른 반응 특성을 평가하기 위하여 동력학 흡착실험을 수행하였다. 동력학적 실험에서 최대 반응시간은 300분으로 하였으며, 수소이온 농도(pH)에 따른 흡착 특성의 변화를 알아보기 위하여 pH를 각각 4, 7, 9, 11로 조절하여 실험을 수행하였다. 동력학 흡착실험에는 25 ml HDPE 시료병에 Fe-GAC 0.2 g과 1.34 mg/L인 비소용액 20 ml를 혼합하여 수평항온진탕기(25°C, 150 rpm)에서 시간별(3, 6, 9, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 120, 180, 240, 300분)로 반응을 시키고, 반응용액은 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과하여 시료용액은 ICP-AES로 비소 농도를 분석하였다. 반응실험은 2반복 하였으며 여과된 모든 반응용액은 침전 또는 미생물 반응 등에 의한 손실을 방지하기 위하여 기기분석 이전에 4°C에서 냉장 보관한 후 5일 이내에 분석을 하였다.

비소 칼럼 흡착실험에는 직경 2.5 cm이고 길이가 12 cm인 크로마토그래피 칼럼(Chromatography columns, Omnifit®)이 사용되었으며, 페리스텔틱 펌프(peristaltic pump; L/S® Variable-Speed Digital Drive, MasterFlex Co.)를 이용하여 일정 농도의 비소 용액을 일정한 속도로 이송하도록 하였다. 칼럼실험을 위해서 제조된 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)으로 채워진 칼럼의 전체 무게를 측정 한 후, 증류수로 24시간 흘려보내 칼럼내의 Fe-GAC 사이의 공극의 공기를 제거하여 포화상태의 무게를 측정하고 무게 차이를 이용하여 공극률(porosity)과 공극부피(pore volume)를 계산하였다. 비소 흡착실험을 하기 전에 이온강도 0.01 M 질산염나트륨(NaNO_3)용액으로 2일 정도 0.214 cm/min 속도로

칼럼에 흘려주면서 반응용액과 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)이 평형상태에 도달할 수 있도록 하였다. 비소 농도가 1.06 mg/L로 일정 속도로 칼럼을 통과시키면서 비소와 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)과 흡착반응이 일어나도록 하였다. 칼럼을 통과한 반응용액은 배출구에서 자동시료분취기(Fraction Collector; EYELA DC-1500, Tokyo Rikakikai Co., Japan)로 초기에는 30분 간격으로, 나중에는 300분 시간 간격으로 시료를 채취하여 ICP-AES로 비소 농도 변화를 분석하였다. 시간별로 채취된 시료는 등온흡착과 동력학 흡착실험에서와 같이 0.45 µm 멤브레인 필터로 여과한 후 여과된 모든 반응용액은 침전 또는 미생물 반응 등에 의한 손실을 방지하기 위하여 기기분석 이전에 4°C 냉장 보관한 후 5일 이내에 분석하였다.

3. 연구 결과 및 토의

3.1. 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 특성

입상활성탄에 침착되는 반응시간의 증가에 따라 철 함량 변화를 관찰하였다. Fig. 1은 철화합물 침착 반응 시간에 따른 특징을 살펴보면 초기 1, 3, 6시간까지는 철함량이 각각 444, 312, 882 mg/kg으로 철화합물이 비교적 완만하게 증가하였다. 그러나 12시간 반응 후에 철 함량은 9,660 mg/kg으로 급격한 증가를 보여주었고 이후 18, 24시간에는 철 함량이 각각 10,900, 11,190 mg/kg으로 비교적 완만한 증가 양상을 보여주며 준평형상태에 도달하였다. 24시간 경과 후 용액내의 용존된 철이온은 약 26.7% 정도가 철화합물로 침전함을 확인할 수 있었다. 이러한 실험 결과는 입상활성탄에 철화합물의 침착이 일어나는데 최소 12시간 이상이 지나야만 어느 정도 준평형 상태에 도달하며, 18

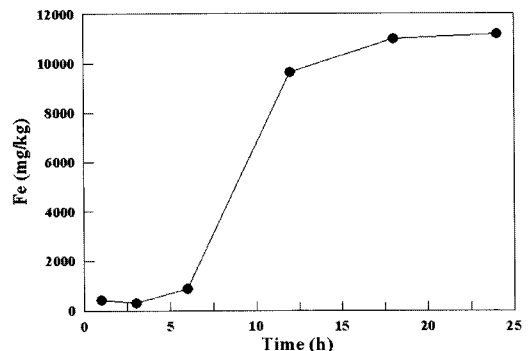


Fig. 1. Correlation between reaction time and iron concentration of iron-impregnated granular activated carbon (Fe-GAC).

시간 이상의 반응시간이 지난 후에 거의 평형상태에 도달하여 안정적인 Fe-GAC가 만들어질 수 있음을 나타낸다. 따라서 최소 18시간에서 24시간 정도 침착반응 시간이 지나야만 흡착반응을 통한 지하수 비소 제거에 효과적인 Fe-GAC를 제조할 수 있다는 결론을 얻을 수 있었다.

철화합물은 다양한 광물상으로 존재하며 각각의 광물상에 따라 격자구조나 모양(morphology)이 다르기 때문에 비소 흡착에 영향을 미치는 표면적 등이 차이를 나타낸다. 따라서 입상활성탄에 침착되는 철화합물의 광물상을 판별하는 것은 비소 흡착에 대한 평가를 위해 필수적인 것이다. 연구에 사용된 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)내 철화합물의 광물종을 규명하기 위해 X선 회절분석(XRD)을 실시하였으며 XRD 분석결과는 Fig. 2에 나타나 있다. XRD 광물감정 결과, 수산화질산염철(iron hydroxynitrate, $Fe_4(OH)_{11}(NO_3) \cdot 2H_2O$)과 적철석(hematite, Fe_2O_3)이 관찰되었다(Fig. 2a). Fe-GAC에서 관찰된 수산화질산염철(iron hydroxynitrate)은 입상활성탄에 철화합물을 침착시키는 과정에서 사용된 질산염철(iron nitrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$) 용액으로

부터 생성된 반응산물로 판단된다. Wieczorek-Ciurowa *et al.* (1999)의 연구결과에 의하면 질산염철(iron nitrate, $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$)은 온도가 상승함에 따라 열분해 과정을 거쳐 $FeOH(NO_3)_2$, $Fe(OH)_2NO_3$, $FeOOH$ 그리고 최종 산물인 적철석(hematite, Fe_2O_3)으로 변화된다. 본 연구 결과 관찰된 수산화질산염철(iron hydroxynitrate, $Fe_4(OH)_{11}(NO_3) \cdot 2H_2O$)은 Wieczorek-Ciurowa *et al.* (1999)의 열분해(thermal decomposition) 실험의 중간산물로 생성된 $FeOH(NO_3)_2$ 나 $Fe(OH)_2NO_3$ 와 유사한 것으로 사료되었다. 입상활성탄에 50°C에서 침착된 철화합물의 열분해 과정을 확인하기 위하여 침착된 철화합물을 전기로에서 100°C와 450°C로 단계적으로 가열한 후 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 입상활성탄에 침착된 철화합물은 온도 상승에 따른 열분해 과정을 거치면서 수산화질산염철(iron hydroxynitrate)의 광물 피크 강도가 점점 감소되고, 이에 반해 초기에 아주 작은 피크만 보이던 적철석(hematite)은 온도가 450°C XRD 분석결과에서는 수산화질산염철은 모두 사라지고 적철석만 관찰되었다(Fig. 2c). 일반적으로 적철석(hematite)은 상대적으로 수산화철 등에 비해 표면적이 적어 비소에 대한 흡착능이 떨어지는 것으로 알려져 있기 때문에 입상활성탄에 침착된 수산화질산염철의 비소 흡착능이 상대적으로 적철석에 비해 뛰어날 것으로 예상되었다.

철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 수처리 비소 흡착제로서 적합성을 평가하기 위하여 산·알칼리 내구성 실험을 수행하였으며 그 결과는 Fig. 3에 나타나 있다. Fe-GAC의 철 함량은 10,341 mg/kg이었으며 이 증산과 알칼리 내구성실험에서는 각각 63 mg/kg과 81 mg/kg이 용출되었다. 이는 Fe-GAC에 침착된 철화합물 중에서 산 내구성에서는 0.61%, 알칼리 내구성에서는

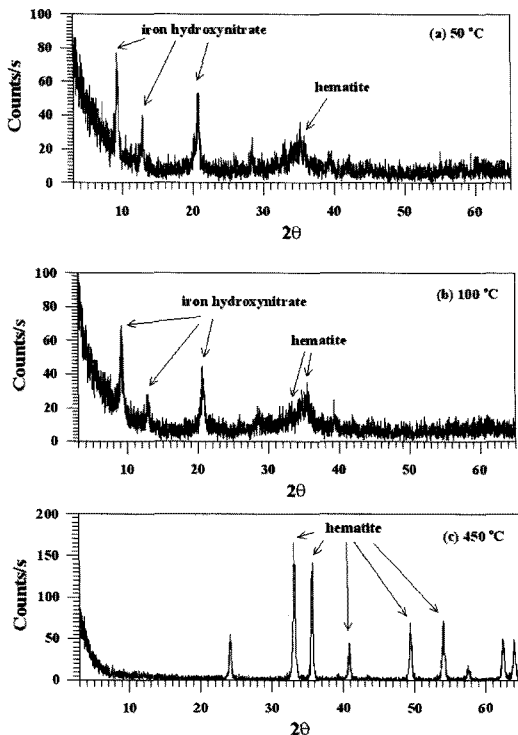


Fig. 2. The results of XRD analyses of Fe-GAC at different temperatures. (a) 50°C (b) 100°C (c) 450°C.

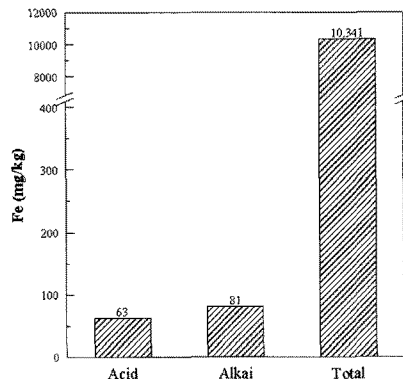


Fig. 3. The total, acid, and alkali resistance of Fe-GAC.

0.78%를 나타내는 것으로 알칼리에 대한 내구성이 산보다는 상대적으로 약한 특징을 보여주었다. 하지만 이는 일반적인 지하수 수처리 공정에서 비소제거 흡착제로 사용되기 때문에 큰 문제가 되지 않을 것으로 판단되었다.

수처리 흡착여재(adsorbent)의 비표면적(surface area)은 비소 흡착에 영향을 미치는 중요한 인자로서, 일반적으로 비표면적이 클수록 흡착은 증가되는 경향을 보여준다. 비소 흡착실험에 이용된 입상활성탄(GAC)과 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 비표면적은 질소가스(N₂)가 시료에 흡탈착되는 과정을 측정하는 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 방법으로, 공극크기(pore size)는 변화되는 압력에서 수은(Hg)이 시료에 침투를 이용하여 측정하는 공극크기분석기(porosimeter)로 분석하였으며 실험 결과는 Table 1에 나타나 있다. 비표면적 분석결과 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 비표면적은 1176.4 m²/g으로 입상활성탄(GAC)의 1364.7 m²/g보다 13.8% 정도인 188.3 m²/g이 감소하였다. 철침착 입상활성탄의 비표면적이 입상활성탄보다 감소하는 것은 표면적이 넓은 다공질구조를 가진 입상활성탄의 외부 표면이나 미세공극(micropore)내에 상대적으로 표면적이 작은 철화합물이 침착되어 전체적으로 표면적이 감소하기 때문으로 판단되었다. 입상활성탄(GAC)에서 외부 표면적은 277.4 m²/g으로 전체의 20.3% 정도에 지나지 않으나 반면 미세공극(micropore) 표면적은 1087.3 m²/g로 전체의 79.7%를 차지하여 외부 표면적보다 3.93배 정도 높은 값을 나타내었다. 한편 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)은 외부표면적 238.3 m²/g, 미세공극 표면적은 938.1 m²/g로 각각 전체의 20.3%와 79.7%를 차지하여 입상활성탄과 동일한 비율을 나타내었으며, 철침착에 의하여 미세공극과 외부 표면적은 거의 동일하게 감소함을 알 수 있었다. 입상활성탄내 철화합물의 침착으로 의하여 미세공극 부피는 표면적의 감소 비율보다 낮은 약 13.5%의 값을 나타내었으며, 공극크기(Pore size)도 0.161Å 정도가 감소됨을

알 수 있었다. 공극부피의 감소는 Fe-GAC 제조과정에서 생성된 질산염수산화철과 적철석이 미세공극(micropore)을 충전하면서 발생하는 것으로 판단된다.

3.2. 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)의 비소 흡착 특성

3.2.1. 철침착 입상활성탄의 철함량에 따른 비소 흡착의 영향

산화철이 침착되지 않은 활성탄과 침착된 활성탄에 대한 비소 흡착실험에 대한 기존의 연구 결과에 따르면 산화철이 침착되지 않은 활성탄의 비소 제거능은 산화철 침착활성탄에 비해 약 40% 정도 흡착능이 떨어지는 것으로 나타났다(Chen *et al.*, 2007; Zhang *et al.*, 2007; Mondal *et al.*, 2007). 따라서 본 연구에서는 비소 제거를 위하여 철침착 입상활성탄(Fe-GAC)만을 이용하여 실험을 수행하였으며, Fe-GAC의 산화철 침착반응시간, 비소 흡착 반응시간 및 pH 등의 변화 요인에 따른 흡착 특성을 평가하였다.

앞 절의 연구결과에서 알 수 있듯이 입상활성탄(GAC)은 반응시간에 따라 침착되는 철화합물의 함량이 초기 6시간까지는 천천히 증가하다가 이후 12시간 이내에 급격히 증가하며 24시간까지는 평형상태에 도달하여 침착반응의 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 입상활성탄에 침착된 철화합물의 함량의 증가가 비소 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위하여 6단계 시간별로 제조된 Fe-GAC를 이용하여 등온흡착실험을 수행하였다.

등온흡착실험에서 비소 흡착은 용존된 철 이온이 입상활성탄의 미세공극(micropore)이나 외부 표면에 침투하여 생성된 철화합물이 침착된 Fe-GAC와 수용액내의 비소 화학종이 착물형성 반응을 통하여 발생된다(Gu *et al.*, 2005). 입상활성탄에 철을 침착하는데 있어 세가지 다른 방법을 이용한 Westhoff *et al.*(2006) 연구결과에 의하면, 각각 다른 방법에 의해 Fe-GAC에 생성된 철 광물 조성과 구조가 함량보다는 비소 흡착과 밀접한 상관성을 있음을 보고하였다. 하지만 본 연구에서는 Fe-GAC 제조시에 한가지 방법만을 사용했기 때문에 철침착 반응시간만이 차이가 나고 침착된 철화합물은 동일하기 때문에 비소의 흡착능은 입상활성탄에 침착된 철 함량과 상관성을 가질 것으로 예상되었다.

비소 등온흡착실험(batch isotherm) 결과 18시간 이상의 철화합물 침착반응시간에서 제조된 Fe-GAC가 가장 높은 비소 흡착능(adsorption capacity)을 보여주었으며, 12시간과 24시간의 것들은 비슷한 비소 흡착능을 보여주었다(Fig. 4). 이에 반해 철의 함량이 가장

Table 1. The analytical results of surface area, micropore volume, and pore size of GAC and Fe-GAC

Parameter	Adsorbent	
	GAC	Fe-GAC
BET surface area (m ² /g)	1364.7	1176.4
Micropore Area (m ² /g)	1087.3	938.1
External surface area (m ² /g)	277.4	238.3
Micropore volume (cm ³ /g)	0.416	0.360
Pore size (Å)	2.893	2.732

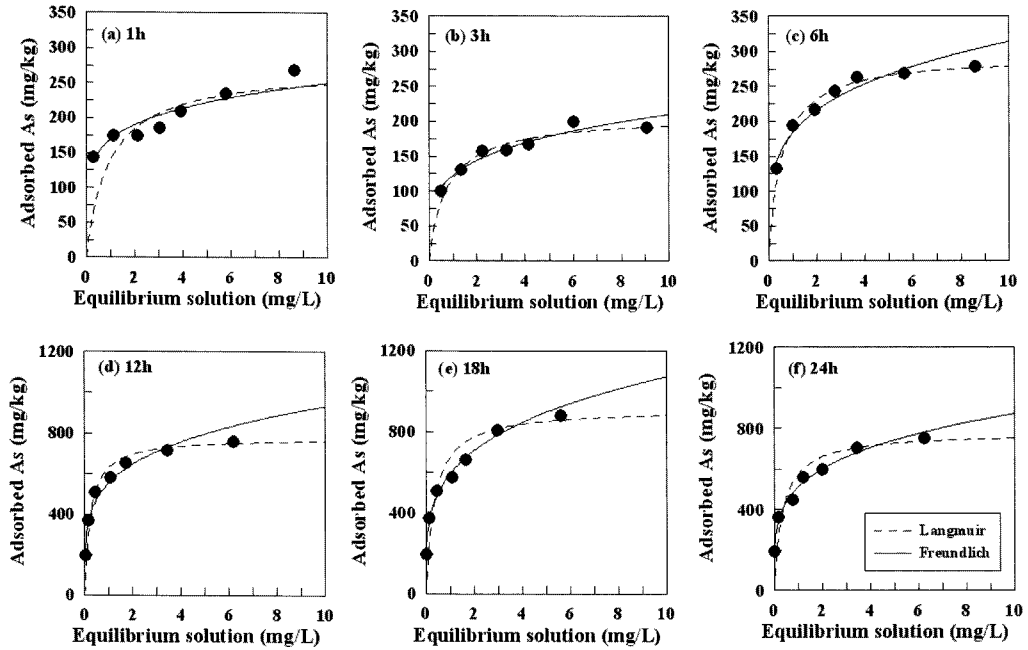


Fig. 4. Adsorption isotherms for arsenate according to the manufactured time of Fe-GAC.

낮은 3시간 반응시간의 Fe-GAC가 가장 낮은 비소 흡착능을 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있는 바와 같이 반응시간의 증가에 따라 대체로 비소 흡착능이 증가하였으며 이는 입상활성탄에 침착된 철화합물의 함량의 증가와도 상관성을 가지는 것으로 판단되었다. 입상활성탄에 철화합물이 침착되는 반응시간에 따라 제조된 각각의 Fe-GAC의 최대 흡착량(adsorption capacity, Q_m)과 분포계수(distribution coefficient, K_F)를 구하기 위하여 비소 등온흡착 실험 결과는 등온흡착 모델인 Freundlich와 Langmuir 모델에 적용하였으며, 각각의 등온흡착모델은 다음 식과 같다.

$$\text{Freundlich model: } S = K_F C^{1/n}$$

$$\text{Langmuir model: } S = \frac{Q_m K_L C}{1 + K_L C}$$

위 식에서 $S(\text{mg/kg})$ 는 흡착제 단위 질량당 흡착된 용질의 질량, $C(\text{mg/L})$ 는 평형상태 수용액의 용질의 농도, $K_L(\text{L/mg})$ 은 결합에너지와 관계있는 Langmuir 흡착상수, $Q_m(\text{mg/kg})$ 은 흡착제 단위 질량당 흡착된 용질의 최대 질량(adsorption capacity, 흡착 최대 용량), $K_F(\text{L/g})$ 은 분배 계수(distribution coefficient), 그리고 $1/n$ 은 Freundlich 상수를 나타낸다.

Table 2는 실험결과를 두가지 등온흡착모델에 적용한 결과로 비소 등온흡착모델은 상관계수(correlation coefficient, r^2) 값이 최소 0.971 이상인 Langmuir 모델이 Freundlich 모델보다 적합한 것으로 사료되었다. 그러나 Freundlich 모델의 상관계수도 1시간 침착반응의 Fe-GAC를 제외하면 모두 0.989 이상으로 비교적 등온흡착 실험결과에 잘 부합되는 모델로 판단되었다.

Table 2. Adsorption isotherms constants of Freundlich and Langmuir model

Model	Freundlich model			Langmuir model		
	K_F (L/mg)	$1/n$	r^2	Q_m (mg/kg)	K_L (L/mg)	r^2
Reaction time(h)						
1	168.5	0.171	0.884	281.9	1.032	0.971
3	122.7	0.234	0.951	209.1	1.353	0.996
6	183.2	0.234	0.945	295.5	1.869	0.999
12	552.6	0.227	0.974	776.7	4.419	0.998
18	592.6	0.258	0.980	911.0	2.923	0.994
24	511.5	0.232	0.990	779.9	2.810	0.995

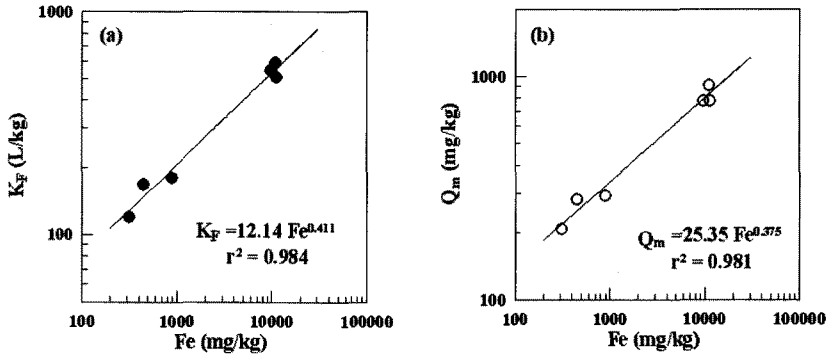


Fig. 5. Relationship between log of distribution coefficient(KF) (a), Langmuir adsorption maximum(Q) (b) and log of dissolved iron concentration.

Fe-GAC의 흡착능을 나타내는 Freundlich 모델의 분배 계수(distribution coefficient, K_F)는 침착반응 1시간의 Fe-GAC가 168.5 L/kg이나 최대 비소 흡착능을 보여주는 18시간의 Fe-GAC는 589.2 L/kg로 3.5배 이상 높은 값을 나타내었다. 또한 12시간과 24시간의 Fe-GAC에서는 각각 547.7과 508.2 L/kg으로 모두 3배 이상 높은 값을 보여주어 침착 반응시간이 증가함에 따라 분배계수가 증가함을 알 수 있었다. 또한 철침착 Fe-GAC의 비소 흡착능을 나타내는 Langmuir 모델의 최대흡착량(Q_m)도 3시간 반응의 것이 208.9 mg/kg인데 반해 18시간의 Fe-GAC는 911.6 mg/kg으로 4.36 배 이상 높았으며, 12시간과 24시간의 것도 모두 3.7 배 이상 높은 값을 나타내었다. Fig. 5는 Fe-GAC의 철 함량과 분배계수 및 최대흡착량의 상관관계를 보여주는 것이다. Fig. 5에서 볼 수 있는 바와 같이 철 함량이 증가할수록 분배계수와 최대흡착량은 로그-로그 함수의 양의 상관성을 보여주었으며, 12시간 이상의 Fe-GAC에서는 비소 흡착능이 큰 차이를 나타내지는 않았다. 이러한 등온흡착실험결과로부터 비소 흡착을 위한 Fe-GAC는 최소 12시간 이상의 철화합물 침착 반응이 필요함을 알 수 있었다.

3.2.2. pH의 비소 동력학적 흡착에 대한 영향

앞 절의 등온흡착 실험에서 철화합물 침착시간이 12 시간 이상인 Fe-GAC가 비소 흡착을 위한 흡착제로 이용될 수 있음을 확인하였다. 연구에서 제조된 Fe-GAC가 마을상수도 비소 수처리에 적용되기 위해서는 지하수의 다양한 수질 특성에도 비소 제거 효율이 감소되지 않아야 한다. 비소 제거에 영향을 미치는 가장 중요한 인자중의 하나는 pH이며 여러 연구자들에 의해 실험적 연구가 수행된 바 있다(Gu *et al.*, 2005;

Mondal *et al.*, 2007). 이러한 연구결과에 의하면 초기 비소농도에 따른 pH를 변화시키는 등온흡착실험만을 수행하였으며 연구결과 흡착제에 따라 조금씩 다르지만 대체로 pH 2-11 범위에서는 비소 흡착에 영향을 미치지 않으나 11보다 높은 pH에서는 비소 흡착이 급격하게 감소함이 보고되었다. 따라서 본 연구에서 기존의 연구와는 달리 등온흡착실험 대신 동력학적 실험을 이용하여 시간에 따라 변화되는 Fe-GAC 비소 흡착에 대한 pH의 영향을 동시에 관찰하였다. 동력학적 실험에는 24시간 침착반응시간에서 제조된 Fe-GAC를 이용하였으며, pH를 각각 4, 7, 9, 11로 조절하였다.

Fig. 6는 pH 변화에 따른 동력학적 실험 결과를 나타낸 것으로 pH 11 조건을 제외한 나머지 동력학적 실험에 모두 초기 75분까지는 Fe-GAC에 흡착되는 비소의 양이 급격하게 증가하다가 이후 점차 흡착되는 양이 줄어들면서 평형상태에 도달함을 알 수 있었다. 이에 반해 pH 11의 흡착 실험에서는 180분까지 비소

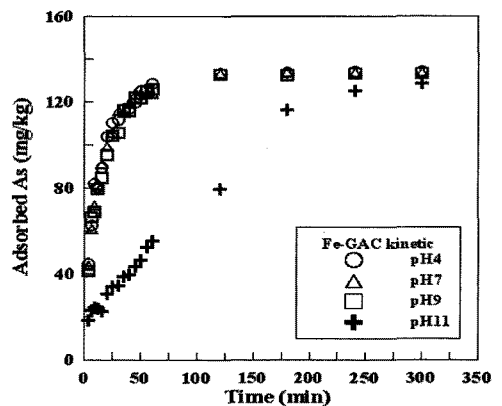


Fig. 6. Effect of pH on arsenic adsorption by Fe-GAC at pH 4,7,9,11.

흡착이 선형으로 증가하며 쉽게 평형상태에 도달하지 못하다가 240분 이후에 다른 pH 조건과 비슷한 흡착 정도를 보여주었다. 동력학실험이 준평형상태에 도달하는 75분 경과 후 pH 4, 7, 9에서는 비소가 초기 농도의 90% 이상이 흡착되었으나 pH 11에서는 40% 미만만 흡착되어 52.6%이상의 차이를 보여주어 현저한 비소 흡착 감소가 관찰되었다. 수소이온농도(pH)의 증가에 따른 비소 흡착 감소의 원인은 산화이온 상태의 비소(V)는 1기압 25°C 조건하에 pH 3-6에서 $H_2AsO_4^{-1}$, pH 7-11에서는 $HAsO_4^{-2}$ 가 주요 종으로 존재하여 이들 비소 음이온과 pH가 상승에 따른 수산화이온(OH⁻)의 증가로 음전하를 띄게 되는 Fe-GAC 표면 사이의 정전기적 반발력이 증가하여 흡착이 줄어들기 때문이라고 생각된다(Mondal *et al.*, 2007).

일반적으로 산화철과 수산화철의 영전위점(zero point of charge)은 pH 7-10사이이며 평균 8.5정도를 나타내기 때문에 수중의 pH가 영전위점보다 낮을 경우 음이온의 흡착은 더 잘 발생하게 된다(Kinniburgh *et al.*, 1976). 영전위점이 산화철이나 수산화철과 유사할 것으로 예측되는 Fe-GAC 동력학적 실험 결과 역시 pH 4-9조건에서 비소 흡착은 pH에 거의 영향을 받지 않아 거의 비슷함을 알 수 있었다. 반면 pH 11에서는 뚜렷한 비소 흡착의 감소가 발생하였으며 이는 pH 11 이상에서 실험에 이용된 5가 비소가 음이온(AsO_4^{-3})이 주요 종으로 존재하는 것과는 상반되는 것으로 판단된다. 비소 흡착능의 감소는 무엇보다도 앞서 말한 바와 같이 증가되는 수산화이온에 의한 Fe-GAC의 표면 전하 상태와 상반되는 것으로 판단되며 Gu *et al.* (2005)의 연구에서도 이와 유사한 결과가 관찰되었다. 이와 같은 pH의 영향을 고려할 때 마을상수도로의 취수원으로 사용되는 지하수의 pH는 대부분 6.5-8.5이기 때문에 본 연구에서 제조된 Fe-GAC는 비소 제거에 있어 효과적인 흡착제로 활용될 수 있을 것으로 판단된다.

동력학적 실험에 대해서는 Pseudo-first order 모델, Pseudo-second order 모델, Elovich 모델 등 다양한 모델이 여러 연구자들에 의해 제시되어 있으며 각각의 모델은 다음과 같이 나타내어진다(Mondal *et al.*, 2009; Ho and McKay, 1999).

$$\text{Pseudo-first order model : } q_t = q_e [1 - \exp(-k_1 t)]$$

Pseudo-second order model :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad \text{or} \quad \frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

$$\text{Elovich model : } q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t)$$

Pseudo first-order 모델에서 k_1 은 비례상수(min^{-1}), q_t 는 시간 t 에서 흡착량(mg/kg), 그리고 q_e 는 흡착제의 최대 흡착능을 나타낸다. Pseudo-second order 모델에서 k_2 는 흡착 비례상수($\text{kg/mg} \cdot \text{min}$), $k_2 q_e^2$ 은 흡착율을 나타내며 초기흡착율(h , $\text{mg/kg} \cdot \text{min}$)이라 표현된다. 이때 모델에서 구해진 q_e 값은 등온흡착실험에서 얻어진 최대 흡착능 값과 비교할 수 있다. Elovich 모델에서 α 는 초기 흡착비례상수($\text{mg/kg} \cdot \text{min}$)이고 β 는 탈착상수(kg/mg)를 나타낸다.

Fig. 7과 Table 3는 동력학적 실험결과와 모델링 결과를 나타낸 것으로, 실험결과에 대한 모델링 결과에서 볼 수 있는 바와 같이 pseudo-second order 모델에 대한 상관계수(r^2)가 pH 11의 경우를 제외하고는 모두 0.999로 매우 정확한 예측결과를 보여주었다. 이에 반해 Elovich 모델의 상관계수는 0.810-0.889로 가장 낮았으며, pseudo-first order는 이보다는 높은 0.932-0.952의 값을 보여주었다. 동력학적 모델에서 Elovich나 pseudo-first order 모델은 모두 Pseudo-second order와 마찬가지로 pH 11의 경우를 제외한 모든 실험에서 초기에 급격하게 증가하는 비소 흡착 특성을 잘 반영하고 있다. 그러나 후기에 평형상태에 거의 도달한 후에는 Elovich는 실험 결과보다 높은 값을, pseudo-first order는 낮은 값을 나타내었으며 이에 반해 pseudo-second order는 실험결과에 가장 부합하는 특성을 보여주었다. 이러한 Fe-GAC에 대한 비소 흡착 특성은 흡착 속도를 제어하는 과정은 흡착제와 비소 사이의 흡착 과정이 전자를 공유하거나 교환하는 화학적 흡착이라는 가정에 기초하는 pseudo-second order 모델이 보다 적합하다는 것을 뒷받침하는 결과로 사료된다(Ho and McKay, 1999). 그러나 pH 11 조건에서는 pseudo-second order 모델보다는 pseudo-first order 모델이 더 적합하였으며 이러한 특성에 대해서는 추가 연구가 필요할 것으로 생각된다. Table 3에서 볼 수 있는 바와 같이 최대 흡착량을 나타내는 q_e 는 등온흡착실험에서 얻어진 결과와 비교할 때 pseudo-second order의 모델값이 가장 적합한 결과를 얻을 수 있었으나, 이 경우에도 pH 11의 경우는 상이한 값을 보여주었다. 따라서 pH 11인 경우 동력학 흡착 모델에 대해서는 다른 pH 조건과는 다른 흡착과정을 겪는 것으로 판단되어 추가적인 연구가 필요할 것으로 생각된다. 동력학적 비소 흡착실험 결과 pH

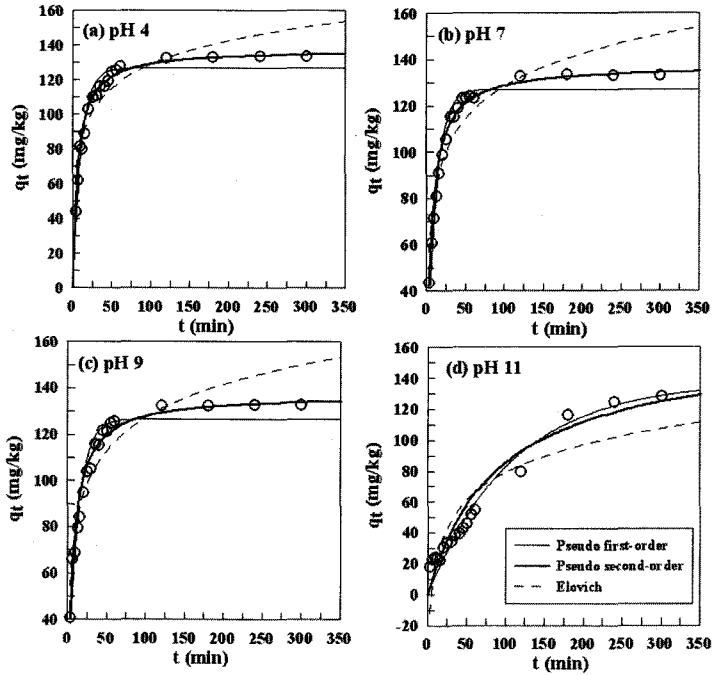


Fig. 7. The results of kinetic test modeling at different pH.

Table 3. Comparison of parameters using pseudo-first order, pseudo-second order, and elovich kinetic models

pH	Model	Batch	Pseudo-first order				Pseudo-second order			Elovich		
			qe (mg/kg)	qe (mg/kg)	k ₁ (min ⁻¹)	r ²	qe (mg/kg)	k ₂ (kg/mg·min)	r ²	α (mg/kg·min)	β (kg/mg)	r ²
4			134.8	126.8	0.093	0.932	137.5	1.13x10 ⁻³	0.999	132.3	0.050	0.879
7			134.5	127.1	0.087	0.950	137.2	1.09x10 ⁻⁵	0.999	111.0	0.049	0.880
9			134.9	126.6	0.081	0.928	137.1	1.01x10 ⁻³	0.999	96.7	0.048	0.889
11			129.5	137.4	0.009	0.952	162.0	6.82x10 ⁻⁵	0.879	5.43	0.039	0.810

11을 제외한 조건에서는 pseudo-second order 모델이 Fe-GAC의 비소 흡착과정을 가장 적합하게 설명하는 모델이었다.

지하수에 용존된 성분에 따른 비소 흡착의 영향에 대한 연구에 따르면, Cl⁻이온을 제외하고 HCO₃⁻, CO₃²⁻, SO₄²⁻의 이온의 농도가 증가할 경우 비소 흡착이 감소되는 것으로 보고되었다(Vaishya and Gupta, 2004). 탄산염(CO₃²⁻) 이온은 pH가 높은 환경에서 의미있는 농도가 관찰되므로 비소 흡착에 대한 영향은 미미할 것으로 판단되나, 지하수 내에서 흔히 관찰되는 중탄산염(HCO₃⁻), 황산염(SO₄²⁻) 같은 이온은 Fe-GAC를 이용한 비소 제거에 방해 요인이 될 것으로 사료된다. 따라서 지하수 내에 존재하는 이온이 본 연구에서 제조된 Fe-GAC를 이용한 비소 흡착에 미치는

주는 영향에 대한 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

3.2.3. 비소 수처리시스템 예비 평가

마을상수도에서 지하수 비소 제거를 위해서는 EPA(2003)에서 제안된 바와 같이 비소 흡착제를 충전한 칼럼(탱크)에 의해 처리할 수 있는 용량을 고려하여 수처리시스템을 설계하는 것이 필요하다. 따라서 본 연구에서는 제조된 비소 흡착제인 Fe-GAC를 이용하여 마을상수도 수처리에 활용하기 위한 예비 평가를 위해 칼럼실험을 수행하였다. 본 연구에서 사용된 칼럼모델은 Toride *et al.*(1995)의 1차원 분산-이송 모델이 적용되었으며 실험결과는 CXTFIT 코드를 포함하는 STANMOD (Simunek *et al.*, 1999) 프로그램을 이용

Table 4. The used and calculated parameters of arsenic adsorption column test

(a) Used parameter				
Flow rate (ml/min)	Pore Volume (cm ³)	Porosity	Velocity (cm/min)	Density
1.051	39.92	0.6267	0.214	0.519
(b) Calculated parameter				
Dispersivity (cm)	Dispersion coefficient (D) (cm ² /min)	Retardation factor (R)	Distribution coefficient (K _d)	First-order decay coefficient (μ) (min ⁻¹)
0.897	0.1920	482.4	581.13	0.433x10 ⁻³

하여 최적화하였다.

$$R \frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - v \frac{\partial C}{\partial x} - \mu C + \gamma \quad R = 1 + \frac{\rho K_d}{\theta}$$

위 식에서 R은 지연계수(retardation factor), D는 분산계수(dispersion coefficient), v는 흐름속도(flow velocity), K_d는 분배계수(distribution coefficient), 그리고 μ는 1차 붕괴상수를 나타낸다.

칼럼실험을 위하여 Fe-GAC로 충전된 부피는 58.90 cm³이고, 증류수로 포화시켜 측정된 공극부피(PV, pore volume)는 36.92 cm³, 공극률(θ)은 0.6267이었다(Table 4). 비소 용액의 유량(flow rate)은 1.051 ml/min, 흐름 속도(v)는 0.214 cm/min으로 유지하였으며 실험은 일정한 농도로 공급되는 비소가 유출 지점에서 거의 같은 값을 나타낼 때까지 약 35일간 실험을 수행하였다. Fig. 8과 Table 4는 칼럼실험에서 얻어진 비소 측정결과와 CXTFIT를 이용하여 최적화된 1차원 모델의 인자를 나타낸 것이다. 칼럼 실험결과 초기 비소농도(C₀)의 0.1, 0.5 및 0.9C₀는 공극부피(PV)의 실험값은 각각 499, 799 및 1380로 나타났으며, Table 5에는 이들 인자의 CXTFIT에 의한 예측값도 제시되어 있다. 칼럼 1차원 모델 최적화 결과 분산도는 0.897 cm, 분산계수는 0.1920 cm²/min, 그리고 비소의 흡착

을 나타내는 지연계수(retardation factor, R)은 482.4의 값을 나타내었다. 지연계수로부터 얻어진 분배계수(K_d)는 581.1 L/mg으로 24시간 침착반응시간을 가진 Fe-GAC의 Freundlich 등온흡착모델에서 얻어진 511.5 L/mg보다 다소 높은 값을 보여주었으며, 가장 높은 값을 나타내었던 18시간 침착반응에서 제조된 것의 592.5 L/mg과 거의 비슷한 값을 가짐을 알 수 있었다. 따라서 칼럼내에서 비소 용액과 Fe-GAC의 충분한 반응시간이 확보된다면 Fe-GAC는 매우 뛰어난 비소 흡착제로 활용할 수 있을 것으로 기대된다.

환경부에서는 2011년 비소 수질기준 개정안에 의하면 현재의 0.05 mg/L보다 강화된 0.01 mg/L로 입법 예고하고 있다. 따라서 비소 수처리 공정을 거쳐 생산되는 물에서 비소의 농도가 0.01 mg/L가 넘지 않는 것은 매우 중요한 의미를 가진다. Fe-GAC의 초기농도는 1.06 mg/L로 높은 농도의 초기 비소 용액이 공급되었다고 가정하더라도 칼럼내의 Fe-GAC는 수질기준인 0.01 mg/L 이하로 324 공극부피(PV) 만큼의 지하수를 수처리할 수 있는 흡착능을 가짐을 확인할 수 있었다. 초기 비소농도가 1 mg/L이고 칼럼실험속도가 1 cm/min인 Joshi and Chaudhuri (1996)의 산화철피복 모래를 이용한 비소 흡착 칼럼 연구결과 수질기준인 0.01 mg/L을 초과하는 공극부피(PV, pore volume)가 최대 165를 나타내었다. 따라서 본 연구결과 얻어진 324 공극부피의 값은 산화철피복모래보다는 Fe-GAC가 상대적으로 비소에 대한 뛰어난 흡착능을 가짐을 알

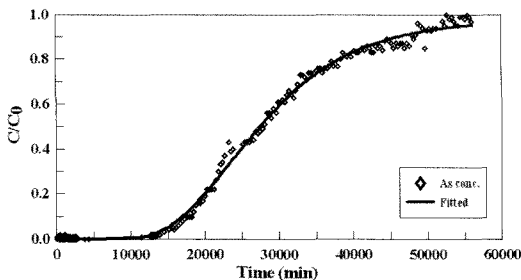


Fig. 8. Breakthrough profile for arsenate adsorption on Fe-GAC.

Table 5. Comparative analysis of factors obtained from column test

C/C ₀	Experimental		Predicted	
	Time (day)	Pore Volume	Time (day)	Pore volume
0.1	12.2	499	11.8	483
0.5	19.5	799	19.1	783
0.9	33.7	1380	32.0	1313

수 있으며 또한 수처리에 적합한 물질임을 나타내는 것이다. 본 연구논문에서 수행된 칼럼실험의 속도는 0.214 cm/min로 수처리공정에서 완속여과의 속도가 0.28-0.35 cm/min, 급속여과의 속도가 8.33-12.5 cm/min 임을 고려할 때 완속여과의 속도와 비슷하지만, 수처리 생산수의 물량 증가와 흡착제인 Fe-GAC 입자크기 등을 고려할 때 급속여과에 가까운 속도로 높여 추가적인 실험이 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 최근 들어 자연기원 오염물질로 많이 관찰되는 마을상수도 지하수내의 비소를 제거하기 위한 입상활성탄에 철화합물을 침착한 흡착제(Fe-GAC)를 제조하여 등온흡착, 동력학적 흡착 및 칼럼실험의 실내실험 연구를 수행함으로써 향후 수처리에 이용할 수 있는 흡착여재를 개발하고자 하였으며, 연구 결과 도출한 결론은 다음과 같다.

입상활성탄에 질산염철을 이용하여 철화합물을 침착시킬 경우 침착 반응은 초기 6시간까지는 매우 천천히 일어나나 12시간 이후에는 침착반응이 거의 완료되어 큰 변화를 보여주지 않았다. 또한 각각의 침착반응시간에서 제조된 Fe-GAC에 대한 등온흡착실험 결과는 12-24시간의 침착반응시간을 가진 흡착제가 뛰어난 비소 흡착능을 보여주었다. 입상활성탄에 침착된 철화합물은 XRD 분석결과 대부분 수산화질산염철(iron hydroxynitrate, $Fe_4(OH)_{11}(NO_3) \cdot 2H_2O$)이었으며 소량의 적철석(hematite, Fe_2O_3)이 관찰되었다. 입상활성탄에 철화합물을 침착시킨 Fe-GAC는 표면적 13.8%와 공극 크기 0.161\AA 정도가 감소되었으며 이는 미세공극과 표면에 침착된 철화합물의 영향으로 나타났다. 비소 등온흡착실험은 Langmuir와 Freundlich 모델 모두 실험 결과에 비교적 잘 부합되었으나 상대적으로 Langmuir 모델이 더 적합한 것으로 판단되었다. 등온흡착실험 모델링 결과로부터 입상활성탄에 침착된 철 함량과 Freundlich 분배계수 및 Langmuir 최대 흡착량은 로그-로그 양의 상관관계를 보여주었다. 따라서 철침착 입상활성탄은 최소 12시간 이상의 침착반응을 확보되어 제조된 것이 비소 흡착에 효과적인 철 함량을 가진 흡착여재로 활용될 수 있음을 확인하였다.

Fe-GAC의 비소 흡착에 대한 pH 영향을 평가하기 위하여 pH 4, 7, 9, 11 조건에서 동력학 흡착실험을 수행한 결과 pH 11을 제외한 모든 pH 조건에서 Fe-GAC는 비소에 대한 뛰어난 흡착능을 나타내었다. pH

11에서 비소 흡착의 감소는 수용액내에 증가되는 수산화이온에 의해 Fe-GAC 표면이 음전하를 띄게 되어 3가의 비소 음이온과 정전기적 반발력이 커지기 때문으로 판단되었다. 동력학적 모델링 결과 pseudo-second order 모델이 pseudo-first order이나 Elovich 모델보다 더 적합한 것으로 나타났으며, 이는 Fe-GAC와 비소의 흡착반응이 화학적 흡착(chemisorption)을 포함한 과정이라는 것을 지지하는 것이다. Fe-GAC가 pH 11에서는 흡착능이 뛰어나지 않으나 일반적인 지하수의 pH가 6-8 사이임을 고려할 때 Fe-GAC는 지하수를 활용하는 마을상수도에서는 pH와 관계없이 비소 흡착여재로 사용될 수 있을 것으로 판단되었다.

비소 수처리시스템에 대한 예비 평가를 위하여 칼럼 실험을 수행하고 CXTFIT 코드를 이용하여 모델링한 결과, 지연계수 482.4이고 분배계수 581.1 L/mg으로 12시간 이상의 침착시간을 가진 Fe-GAC의 Freundlich 등온흡착 모델에서 구한 분배계수(511.5-592.5 L/mg)와 유사한 값을 나타내었다. 따라서 향후 수처리시스템에 Fe-GAC가 흡착여재로 사용된다면 시스템 설계시 충분한 반응시간이 주도록 한다면 매우 뛰어난 비소 흡착제로 사용할 수 있음을 확인하였다. 그러나 칼럼 실험의 경우 완속여과의 속도를 반영한 실험만 수행되었기 때문에 마을상수도에서 충분한 수량을 확보하기 위한 빠른 속도에서의 추가적인 실험을 통하여 수처리 공정에 필요한 인자를 확보하는 추가적인 연구가 필요하다고 생각된다.

사 사

본 연구는 21세기 프론티어 연구개발사업 '수자원의 지속적 확보기술개발사업'인 '지하수 활용 마을상수도 수질모니터링 및 수처리 기술개발(10-6413)'에 의해 수행되었습니다.

참고문헌

- Bang, S., Korfiatis, G.P. and Meng, X. (2005) Removal of arsenic from water by zero-valent iron. *J. Hazard. Mat.*, v.121, p.61-67.
- Chen, W., Parette, R., Zou, J., Cannon, F.S. and Dempsey, B.A. (2007) Arsenic removal by iron-modified activated carbon. *Water Res.*, v.41, p.1851-1858.
- EPA (2003) Arsenic treatment technology evaluation handbook for small systems. EPA 816-R-03-014.
- Fierro, V., Muniz, G., Gonzakez-Sanchez, G., Ballinas, M.L. and Celzard, A. (2009) Arsenic removal by iron-doped activated carbons prepared by ferric chloride

- forced hydrolysis. *J. Hazard. Mat.*, v.168, p.430-437.
- Gu, Z., Fang J. and Deng, B. (2005) Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Env. Sci. Technol.*, v.39, p.3833-3843.
- Ho, Y.S. and McKay, G. (1999) Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem.*, v.34, p.451-465.
- Jang, M., Chen, W. and Cannon, F.S. (2008) Preloading hydrous ferric oxide into granular activated carbon for Arsenic removal. *Environ. Sci. Technol.*, v.42, p.3369-3374.
- Joshi, A. and Chaudhuri, M. (1996) Removal of arsenic from ground water by iron oxide-coated sand. *J. Env. Eng.*, v.122(8), p.769-771.
- Kim, J.-Y., Choi, Y.-H., Kim, K.-W., Ahn, J.-S. and Kim, D.-W. (2005) Removal of As(III) in contaminated groundwater using iron and manganese oxide-coated materials. *Econ. Environ. Geol.*, v.38(5), p.571-577.
- Kim, Y.-T., Woo, N.-C., Yoon, H.-Y. and Yoon, C.-H. (2006) Distribution of organic the Ulsan mine. *Econ. Environ. Geol.*, v.39(6), p.689-697.
- Kinniburgh, D.G. Jackson, M.L. and Syers, J.K. (1976) Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum. *Soil Sci. Soc. Am. J.* v.40, p.796-799.
- Ko, I.-W., Lee, S.-W., Kim, J.-Y., Kim, K.-W. and Lee, C.-H. (2004) Removal of arsenite and arsenate by a sand coated with colloidal hematite particle. *J. Kor. Soc. Soil & Groundwater Env.*, v.10(1), p.63-69.
- Kuan, W.H., Lo, S.L., Wang, M.K. and Lin, C.F. (1998) Removal of Se(IV) and from water by aluminum-oxide-coated sand. *Wat. Res.*, v.32(3), p.915-923.
- Kundu, S. and Gupta, A.K. (2005) Analysis and modeling of fixed bed column operations on As(V) removal by adsorption onto iron oxide-coated cement(I OCC). *J. Colloid. Interf. Sci.*, v.209, p.52-60.
- Mohan, D. and Pittman Jr., C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents - A critical review. *J. Hazard. Mater.*, v.142, p.1-53.
- Mondal, P., Mohanty, B. and Majumder, B. (2009) Removal of arsenic from simulated groundwater by GAC-Fe: a modeling approach. *AIChE J.*, v.55(7), p.1860-1871.
- Mondal, P., Majumder, C.B. and Mohanty, B. (2007) A laboratory study for the treatment of arsenic, iron, and manganese bearing ground water using Fe³⁺ impregnated activated carbon: Effects of shaking time, pH, and temperature. *J. Hazard. Mater.*, v.144, p.420-426.
- Pal, T., Mukherjee, P.K., Sengupta, S., Bhattacharyya, A.K. and Shome, S. (2002) Arsenic pollution in groundwater of West Bengal, India-an insight into the problem by subsurface sediment analysis. *Gondwana Res.*, v.5(2), p.501-512.
- Šimůnek, J.M., van Genuchten, M.Th., Šejna, M., Toride, N. and Leij, F.J. (1999) The STANMOD computer software for evaluating solute transport in porous media using analytical solutions of convection-dispersion equation. Versions 1.0 and 2.0, IGWMC - TPS - 71, International Ground Water Modeling Center, Colorado School of Mines, Golden, Colorado, 32pp.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G. (2002) A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters., *Appl. Geochem.*, v.17 p.517-568.
- Toride, N., Leij, F.J. and van Genuchten, M.Th. (1995) The CXTFIT code for estimating transport parameters from laboratory or field tracer experiments. Version 2.0, Research Report No. 137, U. S. Salinity Laboratory, USDA, ARS, Riverside, CA.
- Vaishya, R.C. and Gupta, S.K. (2004) Modeling Arsenic(V) removal from water by sulfate modified iron-oxide coated sand (SMIOCS). *Separ. sci Tech.* v.39(3) p.645-666.
- Westerhoff, P., Karanfil, T. and Crittenden, J. (2006) Aerogel & Iron-Oxide impregnated granular activated Carbon media for arsenic removal. *AWWA Res. Found.*
- Wieczorek-Ciurowa, K. and Kozak, A.J. (1999) The thermal decomposition of Fe(NO₃)₃·9H₂O. *J. Thermal Anal. Calorimetry*, v.58, p.647-651.
- Yean, S., Cong, L., Yavuz, C.T., Mayo, J.T., Yu, W.W., Kan, A.T., Colvin, V.L. and Tomson, M.B. (2005) Effect of magnetite particle size on adsorption and desorption of arsenite and arsenate., *J. Mater. Res.*, v.20(12), p.3255-3264.
- Yu, M.-R., Hong, S.-C., Yang, J.-K. and Chang, Y.-Y. (2008) Removal of As(III) and Phenol by multi-functional property of activated carbon impregnated with manganese. *J. Kor. Soc. Soil Groundwater Env.*, v.13(3), p.52-58.
- Zhang, Q.L., Lin, Y.C., Chen, X. and Gao, N.Y. (2007) A method for preparing ferric activated carbon composites adsorbents to remove arsenic from drinking water. *J. hazard. Mater.* v.148, p.671-678.