

활성탄 흡착에 의한 해수중의 보론 제거

Removal of boron in seawater by activated carbon adsorption

김한승 · 강준석 · 김병로*

Han-Seung Kim, Joon-Seok Kang, Byung-Ro Kim*

명지대학교 환경생명공학과

(2011년 9월 8일 접수 : 2011년 12월 9일 수정 : 2011년 12월 12일 채택)

Abstract

Adsorption characteristics of boron on activated carbon was investigated in order to evaluate the use of activated carbon for the removal of boron in desalination processes using SWRO. Boron was removed ranging from 54~60% when the concentration of activated carbon was 1,000 mg/L in 6 hours under the initial boron concentration of 5 mg/L. The removal of boron increased by 20~22% with the increase of pH from 5 to 9. Organic matter had adverse effect on the adsorption of boron on activated carbon. Boron removal decreased by 10~12% when EDTA was added at 1 mg/L under 5 mg/L of boron and 200mg/L of activated carbon. In this results, activated carbon would be a good candidate for a pretreatment of desalination processes by SWRO from the view of mitigating the feed boron concentration to RO and meeting the effluent boron concentration without post-treatment after RO.

key words : activated carbon, adsorption, boron, desalination, RO

주제어 : 활성탄, 흡착, 보론, 담수화, 역삼투

1. 서론

보론은 자연에서 흔히 발견되는 borate 광석들에 있는 원소로서, 해수 중의 보론 농도는 일반적으로 4.5mg/L 정도로 존재하며 통상의 담수에 비하면 10~50배 정도 높은 것으로 보고되고 있다. 보론 농도의 분포는 지역 및 계절별 차이가 존재하는데, 페르시아만에서는 최대 7mg/L까지 존재하며, 계절별 보론 함량은 여름>가을>겨울 순서이며 섬들이 많을수록 바닷물과 침전물 고형입자의 접촉비가 높아져 침전물의 보론 흡착량이 증가하는 것으로 알려져 있다.

보론은 물에 녹아 있을 때 붕산(H_3BO_3 혹은 $B(OH)_3$)으로 존재하는데 그 용해도는 약 60g/L 으로 높은 편이고, 약산을 띄고 있어 pK_{a1} 이 9.27이고 pK_{a2}

가 14 이상으로 중성이나 산성 영역에서는 주로 $B(OH)_3$ 로 존재하며 pH 9 이상의 알칼리 영역에서는 pH(9-12)에서는 주로 음이온인 $B(OH)_4^-$ 로 존재한다. 한편 보론의 경우 octanol/water 분배계수가 0.175로 매우 낮아, 생물체에 축적될 가능성은 낮으나, 보론농도가 높을 경우 동물의 생식능력에 영향을 미칠 가능성이 있는 것으로 보고되었다(Mastromatteo and Sullivan, 1994).

보론에 대한 음용수 수질기준은 WHO는 0.5mg/L(WHO, 2003), 한국과 일본은 1.0mg/L을 정하고 있으며, 미국은 USEPA에서 권고치로서 0.6mg/L을 제시하고 있다(USEPA, 2006,2008). 다만, 보론의 위해성 평가의 타당성에 따라 2009년 Drinking Water Quality Committee에서는 보론의 음용수 기준을 2.4mg/L가

* Corresponding author Tel:+82-31-330-6685, Fax:+82-31-336-6336, E-mail: byungrkim@mju.ac.kr

지 상향조정할 필요가 있다는 의견도 제시되고 있다 (Nalan Kabay, 2010).

현재까지 연구되거나 사용되고 있는 보론제거 방법 들은 역삼투, 이온교환, co-precipitation 그리고 흡착 을 이용한 것들이다. 보론은 일반적인 하수나 폐수 처 리공정에서 제거되지 않으며 (Vengosh et al., 1994), 역삼투공정을 이용한 해수담수공정에도 처리수의 보 론 농도가 기준치를 상회하는 경우가 있는 것으로 보 고되었다(Prats et al., 2000; Magara et al., 1998; Polat et al., 2004). 따라서 역삼투 공정 후단에 보론 제거를 위한 후처리공정을 도입하거나, 보론 제거율이 높은 RO막을 사용할 필요성이 있다.

$B(OH)_4^-$ 이온은 음이온 교환수지로 제거할 수 있 으나 해수와 같이 많은 다른 경쟁음이온이 높은 농도로 존재하는 경우 상대적으로 소량인 보론이온 ($B(OH)_4^-$) 이 경쟁할 수 없어 보론제거가 어려워진다(Badrak et al., 1999). 최근에 보론이온 제거를 위해 styrene polymer를 기본으로 하고 3차 아민 관능기를 가진 음 이온교환수지와 같은 특수한 음이온 교환수지들이 나와 있기는 하나(Kano and Darburet, 1999), 다른 음 이온들의 농도가 상대적으로 낮은 상태에서만 조사 된 것이기 때문에 다른 음이온들의 농도가 높을 때에 도 충분히 효과적인지에 대해서는 아직 조사되지 않 았다.

Co-precipitation에 대해서는 보론을 침전공정에서 생성되는 침전물질에 흡착되어 제거가 되는 것으로, 금속수산화물(nickel, aluminum, iron hydroxides 등) 을 사용한 경우(Turek et al., 2007)와 경도를 제거할 때 나오는 Mg_2SiO_4 를 사용한 경우(Parks and Edwards, 2007)등이 있다. 금속수산화물의 경우에는 보론농도가 높을 때 (300 mg/L) 사용되었는데, 보론 이 70%가량 제거되어 단독공정으로는 보론 농도를 기준치 이하($<1mg/L$)로 낮출 수 없다고 보고되었다.

흡착공정에 대해서는 여러 가지 흡착제를 사용한 연구가 보고 되어 있다. 예를 들면 활성탄(Rajakovic and Ristic, 1996; Kluczka, et al., 2007), zirconium이 포함된 cellulose (Ishimura et al., 2002), $CaSO_4$ 가 들 은 polyvinyl alcohol gel (Bicak et al., 2000), saccharides가 가해진 chitosan resins (Matsumoto et al., 1999), 유기산이 가해진 음이온 교환수지 (Ristic and Rajakovic, 1996) 등이 있다. 이 중에서 가장 널리 사용되어 왔을 뿐만 아니라 상대적으로 경제적인 흡

착제는 활성탄인데 활성탄은 통상 유기물질을 제거 하는데 사용되어 왔고 무기물질의 흡착 효율성은 높 지 않기 때문에 많은 연구자들이 활성탄을 여러 물질 을 가해 변형을 해서 보론의 흡착량을 높이려고 시도 하였다(Kluczka et al. 2007).

본 연구는 분말활성탄 흡착에 의한 해수중의 보론 제거에 미치는 영향을 실험적으로 조사하여, 해수담 수화 공정에서 보론의 제거에 있어 분말활성탄의 적 용타당성을 검토하는 것을 목적으로 하고 있다. 실험 에서는 인공해수를 원수로 하여, 수처리에 일반적으 로 사용되는 활성탄을 사용하여 보론의 흡착성능을 평가하였다. 수중의 보론은 pH에 따라 존재형태가 달 라지므로 활성탄 흡착에 미치는 pH의 영향과 유기물 이 존재하는 경우 흡착성능에 미치는 영향을 알아보 았다.

2. 연구방법

2.1 실험재료

보론의 제거를 위한 흡착제로는 분말활성탄 2종 (PAC-A, PAC-B)을 사용하였다. 사용된 분말활성탄의 입경은 100×400 및 100×325 로 유사하며, 유효 비표면 적은 각각 $1,064m^2/g$ 및 $1,500m^2/g$ 이었다. 분말활성 탄은 흡착실험에 앞서 $105^\circ C$ 오븐에서 1시간 건조를 한 후 사용하였다. 원수로 사용한 인공해수는 표 1과 같은 성분으로 제조하였으며(Standard Method, 2005), 시료수는 최종 보론 농도가 $5mg/L$ 가 되도록 보론성분을 첨가하였다.

2.2 실험방법

시료수 1L에 분말활성탄 농도를 10~1000mg/L의 범 위에서 첨가하여, 상온($25^\circ C$)에서 200rpm의 교반조 건에서 480분 동안 흡착실험을 하였으며, 60분까지는 10분마다, 60분 이후에는 60분마다 분석을 위해 채수 하였다. 채수된 샘플은 PVDF Syringe Filter ($13mm$ $0.45\mu m$)를 사용하여 샘플을 고액분리한 후, 수중의 보 론 농도를 분석하였다. 한편, 흡착에 미치는 pH의 영 향을 보기위해 시료수의 pH를 5, 7, 8, 9로 조정하여, 분말활성탄 $200mg/L$ 의 주입조건에서 위와 동일한 방 법으로 흡착실험을 수행하였다. 또한, 유기물에 의한 영향을 보기위해 pH를 조정하지 않은 시료수에 대해 EDTA $1mg/L$ 를 첨가하여 흡착실험을 수행하였다.

Table 1. Composition of the artificial seawater

components	concentration (mg/L)
NaF	3
SrCl ₂ · 6H ₂ O	20
H ₃ BO ₃	30
KBr	100
KCl	700
CaCl ₂ · 2H ₂ O	1,470
Na ₂ SO ₄	4,000
MgCl ₂ · 6H ₂ O	10,780
NaCl	23,500
Na ₂ SiO ₃ · 9 ₂ H ₂ O	20
Na ₄ EDTA	1
NaHCO ₃	200

2.3 분석방법

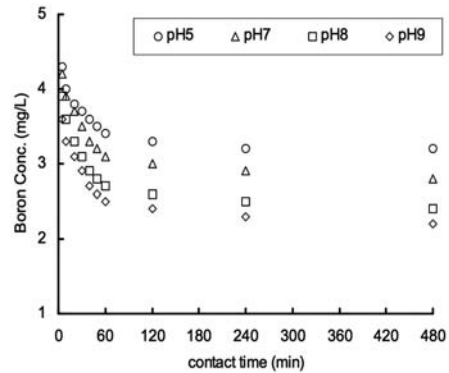
Boron 측정에 있어 측정범위가 0.2~14.0mg-B/L 인 Carmine Method로 측정하였으며, 분석장치는 DR-2800(HACH)을 사용하였다. 측정방법은 분석장치의 제조사에서 제공하는 절차에 따랐다.

3. 결과 및 고찰

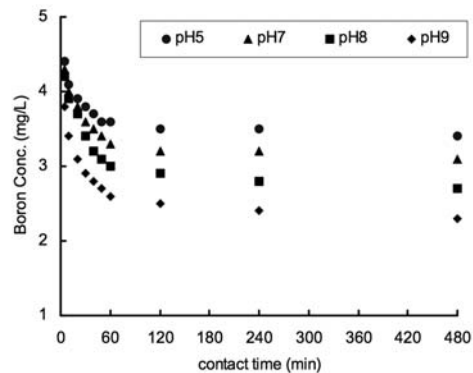
3.1 흡착제 종류에 따른 흡착특성

유효 비표면적이 다른 두 종류의 분말활성탄을 사용하여, pH8의 조건에서 분말활성탄 10~1000mg/L을 주입하여 480분동안 200rpm으로 교반하여 각 시간별마다 시료를 채취하여 잔류 보론의 농도를 측정하였다. 실험결과는 Fig. 1와 Fig. 2에 나타내었다.

두 종류의 분말활성탄 모두 활성탄 주입농도가 높을수록 수중의 보론농도가 낮게 나타났다. 또한 흡착 시작 후 60분이 경과할 때까지는 지속적으로 수중의 보론 농도가 감소되었으며, 이후에는 농도 변화가 크게 나타나지 않았다. 수중의 보론 농도의 변화가 거의 나타나지 않은 접촉시간 480분에서 분말활성탄 주입 농도에 따른 보론의 제거율을 보면, PAC-A에서는 22~54%, PAC-B에서는 24~60%의 제거율을 나타내었다. 이러한 결과로부터 분말활성탄의 유효 비표면적이 높을수록 보론제거율도 높아지는 것으로 나타났으며, 분말활성탄 주입농도 10~1,000mg/L의 범위에 있어서 보론의 제거율은 2~8% 정도의 차이가 나타남을 알 수 있었다.



(a) PAC-A



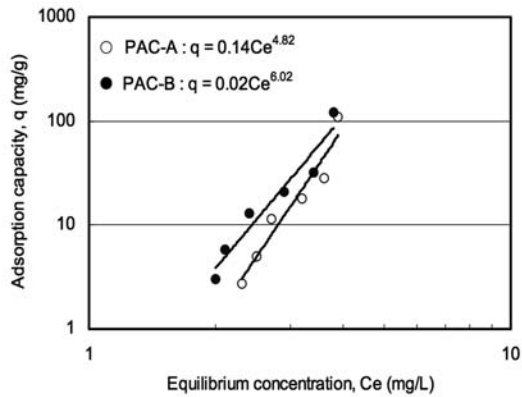
(b) PAC-B

Fig. 1 Adsorption kinetics of boron on powdered activated carbon

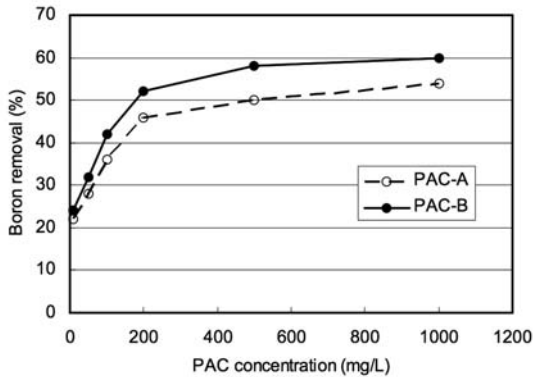
한편, 두 종류의 분말활성탄에 대한 Freundlich 등온흡착곡선(Fig.2)에서, 흡착상수(KF)는 각각 0.02, 0.14, 지수(1/n)는 각각 6.02, 4.82로 나타나, 보론은 활성탄에 대해 흡착용량이 크지 않으며, 활성탄의 주입농도에 민감함을 알 수 있다. 역삼투법에 의한 해수담수화공정에서 일반적인 보론의 제거율은 70% 정도이며(Kha et al., 2010), 유입해수의 보론 농도가 5mg/L라고 가정할 때, 처리수의 보론 농도를 1mg/L로 하기 위해서는 전처리공정에서 33.3%의 보론을 제거해야 한다. 이 때 분말활성탄에 의한 흡착으로 보론을 제거한다고 하면, 주입농도는 50~100mg/L 정도가 될 것으로 계산된다. 다만, 통상 해수에는 활성탄에 흡착가능한 다양한 물질을 포함하고 있으므로, 실제 분말활성탄의 주입농도는 이보다 커질 것으로 판단된다.

3.2. 보론 흡착에 미치는 pH의 영향

보론의 흡착에 미치는 pH의 영향을 보기위해, 분말



(a) Isotherm curves



(b) Boron removal

Fig. 2 Freundlich isotherm curves and boron removal according to PAC conc.

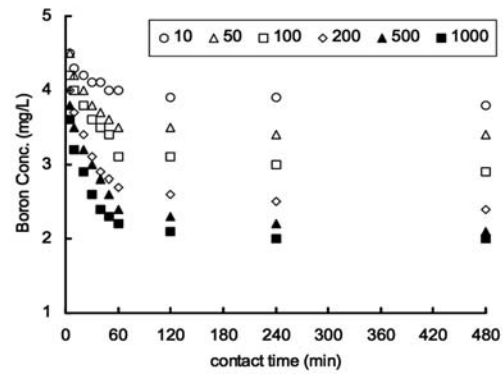
활성탄의 농도를 200mg/L로 하고, 시료수의 pH를 5, 7, 8, 9로 하여 회분실험을 수행하였다. 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다.

실험결과로부터 pH가 5, 7, 8, 9로 높아질수록 보론의 제거율은 PAC-A의 경우 32, 38, 46, 54%로 증가하여, pH5와 pH9에서의 제거율이 22% 차이가 남을 알 수 있었다. 마찬가지로, PAC-B의 경우에도 각 pH에서의 제거율은 36, 44, 52, 56%로 증가하여, pH5와 pH9에서의 제거율이 20% 차이를 보였다. 따라서, 분말활성탄을 이용한 해수중의 보론의 제거에 있어서 pH의 영향이 매우 큰 것으로 사료된다. 통상 보론은 pH 9.27을 경계로 그 이하의 산성이나 중성 영역에서는 boric acid의 형태(H_3BO_3 혹은 $B(OH)_3$)를 띠고 있

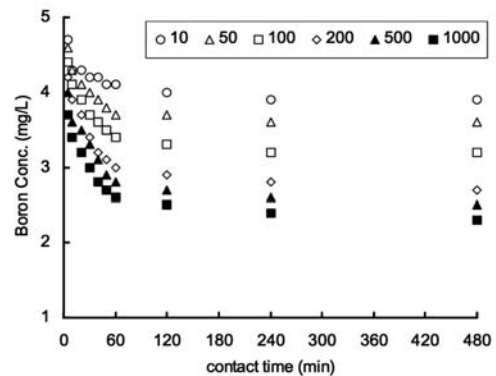
으며, 그 이상에서는 borate의 형태($B(OH)_4^-$)를 띠고 있다. 따라서, 수중의 pH가 높아질수록 보론은 boric acid에서 borate의 형태로 바뀌게 되는데, 이 때 borate의 형태가 활성탄에 보다 흡착되기 쉬운 형태인 것으로 판단된다. 따라서, 활성탄 흡착에 의한 보론의 제거율을 높이기 위해서는 가능한 pH를 높게 할 필요가 있음을 시사한다고 할 수 있다.

3.3 보론 흡착에 미치는 유기물의 영향

유기물의 공존에 의해 보론흡착의 영향을 알아보기 위해 EDTA 1mg/L를 첨가하여 실험을 하였다. 이 때, 분말활성탄의 주입농도는 200mg/L이었으며, pH는 조정없이 8로 하였다. 유기물 주입의 유무에 따른 두 흡착제에 대한 시간별 흡착곡선을 그림 4에 나타내었다.

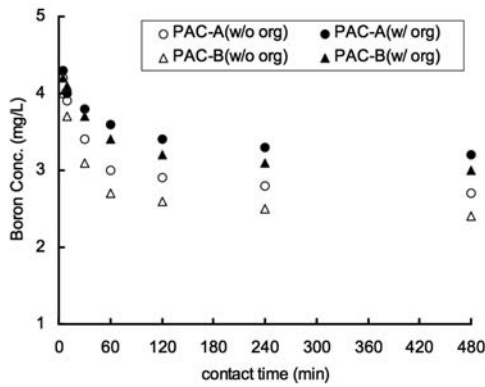


(a) PAC-A

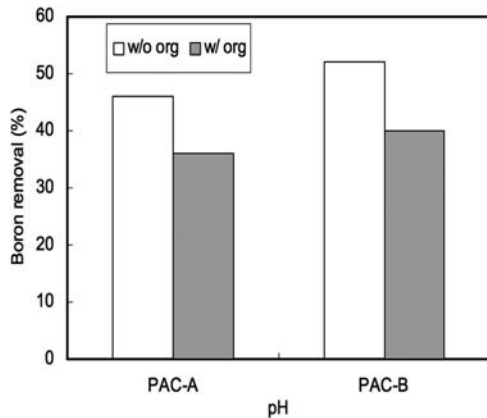


(b) PAC-B

Fig. 3 Effect of pH on boron adsorption on activated carbon



(a) Adsorption kinetics



(b) Removal of boron

Fig. 4 Effect of organic on boron adsorption on activated carbon

4. 결론

해수중의 보론을 흡착에 의해 제거하는 데 있어, 일반적인 수처리에서의 활성탄에 비하면 흡착성능이 비교적 낮다는 것을 확인할 수 있었다. 다만, 역삼투법을 이용한 해수담수화공정에서, 역삼투막의 종류에 따라 다르기는 하지만 통상 역삼투막에 의한 보론의 제거율은 70% 정도임을 감안할 때, 일반적인 해수의 보론 농도를 5.0mg/L, 처리수의 농도를 1.0mg/L로 하는 경우, 역삼투공정의 전처리 또는 후처리공정에서 제거되어야 할 보론은 33.3% 정도로 추산할 수 있다. 이 때 필요한 분말활성탄의 농도는 100mg/L 정도로 계산되어, 역삼투법 해수담수화의 전처리로서 충분히 적용가능할 것으로 판단된다. 다만, 실험결과에서

도 알 수 있듯이, pH의 변화와 유기물의 존재여부에 따라 활성탄에 대한 보론의 흡착특성이 크게 영향을 받는다는 점과 실제 해수에는 다양한 공존물질이 존재한다는 측면에서 분말활성탄의 적정 운전조건을 찾기 위해서는 처리대상 원수수질의 특성을 충분히 고려할 필요가 있을 것으로 사료된다. 한편, 해수담수화 공정에서 활성탄 흡착을 적용하게 되면, 역삼투막 또는 전처리로 사용될 수 있는 정밀여과막(MF)이나 한외여과막(UF)의 유기물에 의한 막오염을 제어하기 위한 방법으로도 활용될 수 있으므로, 부가적인 효과도 기대할 수 있을 것이다.

감사의 글

본 연구는 2007년도 한국학술진흥재단 기초연구과제지원사업(KRF-2007-313-D00428)의 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

Badruk, M., Kabay, N., Demircioglu, M., Mordogan, H., and Iekoglu, U., "Removal of Boron from Wastewater of Geothermal Power Plant by Selective Ion-Exchange Resins. I. Batch Sorption-elution Studies," Separation Science Technology, 34, 2553-2569 (1999).

Bicak, N., Ozbelge, H. O., Yilmaz, L., and Senkal, B. F., "Crosslinked Polymer Gels for Boron Extraction Derived from N-glucidol-N-methyl-2-hydroxy-propyl methacrylate," Macromolecular Chemistry and Physics, 201, 577-584 (2000).

Ishimura, D., Sakata, S., Morimoto, Y., Saito, H., Inoue, H., and Nanaumi, T., "Zirconium Hydroxide-Containing Hydrophilic Resin Molding for Removal of Boron and/or Fluorine from Water," Japanese Patent 2002038038 (2002).

Kano, I. and Darburet, D., "Ultrapure Water for Boron and Silica Sensitive Laboratory Applications," a paper presented at the 1999 Pittsburgh Conference, on March 9th 1999, Orlando, U.S.A. (1999).

Kha L. Tu, Long D. Nghiem, Allan R. Chivas, "Boron removal by reverse osmosis membranes in seawater desalination applications." Separation and Purification Technology 75(2010) 87-101

- Kluczka, J., Ciba, J., Trojanowska, J., Zolotajkin, M., Turek, M., and Dydo, P, "Removal of Boron Dissolved in Water," *Environ. Progress*, 26, 71-77 (2007).
- Magara, Y., Tabata, A., Kohki, M., Kawasaki, M., and Hirose, M., "Development of Boron Reduction System for Seawater Desalination Process," *Desalination*, 118, 25-34 (1998).
- Mastromatteo, E. and Sullivan, F., "Summary: International Symposium on the Health Effects of Boron and Its Compounds," *Environ. Health Perspectives*, 102, 139-141 (1994).
- Matsumoto, M., Matsui, T., and Kondo, K., "Adsorption Mechanism of Boric Acid on Chitosan Resin Modified by Saccharides," *J. of Chem. Eng. of Japan*, 32, 190-196 (1999).
- Nalan Kabay, "Boron in seawater and methods for its separation - a review", *Desalination* 261, 212-217(2010)
- Parks, J. L. and Edwards, M., "Boron Removal via Formation of Magnesium Silicate Solids during Precipitative Softening," *J. of Environ. Eng.*, 133, 149-156 (2007).
- Polat, H., Vengosh, A., Pankratov, I., and Polat, M., "A New Methodology for Removal of Boron from Water by Coal and Fly Ash," *Desalination*, 164, 173-188 (2004).
- Prats, D., Chillon-Arias, and Rodriguez-Pastor, " Analysis of the Influence of pH and Pressure on the Elimination of Boron in Reverse Osmosis," *Desalination*, 128, 269-273 (2000).
- Rajakovic, L. V. and Ristic, M. D., "Sorption of Boric Acid and Borax by Activated Carbon Impregnated with Various Compounds," *Carbon*, 34, 769-774 (1996).
- Ristic, M. D. and Rajakovic, L. V., "Boron Removal by Anion Exchangers Impregnated with Citric and Tartaric Acids," *Separation Science Technology*, 31, 2805-2814 (1996).
- Turek, M., Dydo, P., Trojanowska, J., and Campen, A., "Adsorption/Co-Precipitation-Reverse Osmosis System for Boron Removal," *Desalination*, 205, 192-199 (2007).
- USEPA, 2006 Edition of the drinking water standards and health advisories, in, Washington, DC, 2006.
- USEPA, Drinking water health advisory for boron, in, 2008.
- Vengosh, A., Heumann, K. G., Juraske, S., and Kasher, R. " Boron Isotope Application for Tracing Sources of Contamination in Groundwater," *Env. Science & Tech.*, 43, 231-237 (1994).
- WHO (2003) "Drinking water guideline"