

Research Paper

A Comparison Study of Alum Sludge and Ferric Hydroxide Based Adsorbents for Arsenic Adsorption from Mine Water

Kung-Won Choi¹, Seong-Sook Park^{1,*}, Chan-Ung Kang², Joon Hak Lee^{1,3}, Sun Joon Kim^{1,*}

¹Department of Earth Resources and Environmental Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

²Mineral Resources Division, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources, Daejeon 34132, Republic of Korea

³Technology Research & Development Institute, Korea Mine Rehabilitation & Mineral Resources corp(KOMIR), Wonju 26464, Republic of Korea

*Corresponding author : pss2907@hanyang.ac.kr, nnsjkim@hanyang.ac.kr

ARTICLE INFORMATION

Manuscript received 17 November 2021

Received in revised form 18 November 2021

Manuscript accepted 18 November 2021

Available online 28 December 2021

DOI : <http://dx.doi.org/10.9719/EEG.2021.54.6.689>

Research Highlights

- Alum based adsorbent and GFH were used for arsenic adsorption.
- Equilibrium studies were conducted on various pH, temperature and initial arsenic concentrations.
- The adsorption kinetics were fitted to the pseudo-second-order kinetic model for GFH, ABA-500(granule) and ABA-500(3mm).
- ABA-500(granule) and GFH could remove arsenic from contaminated water with an initial arsenic concentration of 0.2 mg·g⁻¹ and 1 mg·g⁻¹ below the drinking water standard within 1 hour, respectively.

ABSTRACT

Since the mine reclamation scheme was implemented from 2007 in Korea, various remediation programs have been decontaminated the pollution associated with mining and 254 mines were managed to reclamation from 2011 to 2015. However, as the total amount of contaminated mine drainage has been increased due to the discovery of potential hazards and contaminated zone, more efficient and economical treatment technology is required. Therefore, in this study, the adsorption properties of arsenic was evaluated according to the adsorbents which were derived from water treatment sludge(Alum based adsorbent, ABA-500) and granular ferric hydroxide(GFH), already commercialized. The alum sludge and GFH adsorbents consisted of aluminum, silica materials and amorphous iron hydroxide, respectively. The point of zero charge of ABA-500 and GFH were 5.27 and 6.72, respectively. The result of the analysis of BET revealed that the specific surface area of GFH(257 m²·g⁻¹) was larger than ABA-500(126~136 m²·g⁻¹) and all the adsorbents were mesoporous materials inferred from N₂ adsorption-desorption isotherm. The adsorption capacity of adsorbents was compared with the batch experiments that were performed at different reaction times, pH, temperature and initial concentrations of arsenic. As a result of kinetic study, it was confirmed that arsenic was adsorbed rapidly in the order of GFH, ABA-500(granule) and ABA-500(3mm). The adsorption kinetics were fitted to the pseudo-second-order kinetic model for all three adsorbents. The amount of adsorbed arsenic was increased with low pH and high temperature regardless of adsorbents. When the adsorbents reacted at different initial concentrations of arsenic in an hour, ABA-500(granule) and GFH could remove the arsenic below the standard of drinking water if the concentration was below 0.2 mg·g⁻¹ and 1 mg·g⁻¹, respectively. The results suggested that the ABA-500(granule), a low-cost adsorbent, had the potential to field application at low contaminated mine drainage.

Keywords : alum sludge, granular ferric hydroxide, mine drainage, arsenic, adsorption

Citation: Choi, K.-W., Park, S.-S., Kang, C.-U., Lee, J.H., Kim, S.J. (2021) A Comparison Study of Alum Sludge and Ferric Hydroxide Based Adsorbents for Arsenic Adsorption from Mine Water. *Korea Economic and Environmental Geology*, v.54, p.689-698, doi:10.9719/EEG2021.54.6.689.

✉ Journal homepage: <http://www.kseeg.org/main.html>

This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided original work is properly cited.
pISSN 1225-7281; eISSN 2288-7962/©2021 The KSEEG. Printed by Hanrimwon Publishing Company. All rights reserved.

연구논문

알루미늄 및 철수산화물 흡착제의 광산배수 내 비소 흡착성능 비교연구

최궁원¹ · 박성숙^{1,*} · 강찬웅² · 이준학^{1,3} · 김선준^{1,*}

¹한양대학교 자원환경공학과

²한국지질자원연구원

³한국광해광업공단

*책임저자 : pss2907@hanyang.ac.kr, nnsjkim@hanyang.ac.kr

요 약

2007년부터 국내 광해방지기본계획이 추진되어 광해발생 광산에 대한 광해방지사업이 진행되어 왔으며 2011년부터 2015년까지 254개 광산에서 발생한 광해를 처리 및 복구하였다. 그러나 추가적인 광해 발생 발견으로 오염갱내수 유출량이 지속적으로 증가함에 따라 보다 효율적이고 경제적인 처리기술이 요구되고 있다. 따라서 본 연구에서는 정수처리장의 슬러지 폐기물을 활용하여 제조한 알루미늄 흡착제(Alum based adsorbent, ABA-500)와 과립상 철수산화물 흡착제(Granular ferric hydroxide, GFH)를 광산배수 내 오염물질인 비소를 대상으로 각각의 흡착특성을 비교 및 분석했다. 이들 흡착제의 주요 구성 성분은 각각 알루미늄/규소 계열의 광물과 비정질 철수산화물이었다. 고흡착방법으로 흡착제의 영전하점을 분석한 결과 ABA-500, GFH 각각 pH 5.27, 6.72에서 표면전하량이 0이 되었다. BET 분석을 통한 질소 등은 흡탈착 결과 세 흡착제 모두 메조기공이 발달해 있었고, GFH의 비표면적은 $257 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 으로 $126 \sim 136 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 인 ABA-500 보다 매우 높은 값을 보였다. 세 종류의 흡착제로 비소 흡착 회분식 실험을 진행했으며, 반응시간과 초기 비소농도, pH 및 온도에 따라 흡착효율을 비교했다. 동적흡착실험 결과 GFH, ABA-500(granule), ABA-500(3mm) 순으로 빠르게 비소를 흡착했고 세 흡착제 모두 유사 2차 반응속도 모델을 따르는 것으로 나타났다. 또한 세 흡착제 모두 낮은 pH와 높은 온도에서 비소 제거율이 증가했으며, GFH가 가장 뛰어난 비소 흡착능을 보였다. 흡착제 ABA-500(granule)과 GFH를 초기 농도에 따라 1시간 반응시킨 경우 0.2 와 $1 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ 이하 조건에서 비소를 국내 음용수 기준치 이하로 제거할 수 있었다. 따라서 정화대상지의 비소 오염 정도가 낮은 경우 경제성을 고려해 ABA-500(granule)을 흡착매질로 적용할 수 있을 것으로 기대된다.

주요어 : 알루미늄 슬러지, 과립상 철수산화물, 광산배수, 비소, 흡착

1. 서 론

지각에서 20번째로 흔한 원소인 비소는 매우 독성이 강한 물질이며 자연계에서 무기 또는 유기 화합물 형태로 발견된다(Cheng *et al.*, 2009). 대체로 무기 비소가 유기 비소보다 독성이 강하다고 알려져 있으며 인체가 비소에 장기간 노출되는 경우 말초신경병증, 심혈관계질환, 피부암 뿐만 아니라 사망에까지 이르게 할 수 있는 1급 발암물질이다(Jomova *et al.*, 2011). 미량의 비소도 체내에 오랜 기간 동안 축적되면 해로운 영향을 끼치기 때문에 세계보건기구(World Health Organization, WHO)에서는 비소의 음용수 기준치를 $10 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 로 매우 낮게 권장하고 있으나 주로 비점오염원의 특성을 보이므로 제거가 어려워 지속적인 관리가 요구되고 있다.

비소는 휴·폐광산으로부터 유출되는 광산배수에서도 흔하게 검출되는 주요 오염물질 중 하나이며, 특히 금, 니켈 등의 금속광상과 밀접한 연관성이 있다(Wang and

Mulligan, 2006). 광산배수의 비소 오염정도가 심한 경우 $340,000 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 까지 비소 농도가 검출되었다고 보고된 바 있다(Nordstrom and Alpers, 1999). 비소로 오염된 광산배수의 지속적인 유출로 인해 인근의 하천수 및 지하수가 오염되고 주변 수계와 토양뿐만 아니라 인체에까지 위협을 초래하므로 시급한 정화처리가 요구되는 실정이다.

광해방지사업은 광해요인의 예방 및 회복을 위한 사업을 말하며, 국내의 경우 2007년 이후 1, 2 및 3단계 광해방지 기본계획이 추진되어 왔다(Yang *et al.*, 2018). 그에 따라 처리공법 기술개발과 실용화 및 효율향상 연구가 진행되어 왔으며, 광해방지사업을 통해 2010년 기준 2,871개였던 광해발생 광산수는 2015년 2,617개로 감소하였다. 그러나 기준에 파악되지 못했던 광해 물량의 발견으로 휴·폐광산에서 발생하는 총 오염갱내수량은 지속적으로 증가하는 추세이다(MIRECO, 2016). 따라서 경제적이고 고효율의 처리방법 정립과 광범위한 적용이 시급한 것으로 판단된다.

정화 대상의 수질과 비소 농도에 따라 다양한 제거 기

술이 적용될 수 있는데, 일반적으로 공침, 이온교환, 멤브레인 및 흡착기술로 분류된다(Mohan and Pittman, 2007). 이 중 흡착기술은 경제성이 높고 단일공정으로 간단히 적용이 가능하여 비소 제거에 널리 활용되고 있으며, 특히 광산배수가 소량의 비소로 오염된 경우 다른 기술의 좋은 대안으로써 적용되어오고 있다(Kaartinen *et al.*, 2017). 흡착 기술은 고체 매질로 채워진 컬럼에 비소로 오염된 물을 통과시켜 비소를 제거하는 방식으로 적용될 수 있으며, 이때 비소는 충전물질에 물리화학적으로 수착된다(Mohan and Pittman, 2007). 이러한 방식의 비소제거에는 주로 철수산화물, 개질 철수산화물, 알루미늄수산화물 및 층상이중수산화물(layered double hydroxides, LDH)이 있으며 그 밖에 실리카, 탄소 및 유기성 화합물 등이 흡착제 혹은 흡착 보조제로써 사용된다(Giles *et al.*, 2011).

일반적으로 정수처리과정에서 물의 탁도와 유기물질을 제거하기 위한 응집혼화공정에 황산알루미늄이 응집제로 흔하게 사용된다(Matilainen *et al.*, 2010). 이를 통해 생성된 정수처리 슬러지에는 각종 부유성 물질과 상당량의 비정질 알루미늄 수산화물이 포함되어 있으며 이를 흡착제로 활용 시 인산염, 불소 및 비소 등 음이온성 오염물질을 효과적으로 제거할 수 있다(Hua *et al.*, 2018; Kumar *et al.*, 2020).

본 연구에서는 정수처리장의 슬러지를 열처리하여 제조한 흡착제와 철 수산화물 기반 상용 흡착제의 비소 흡착능을 비교하였다. X선 회절 분석과 X선 형광 분석으로 흡착제의 물리화학적 특성을 평가하였으며 비표면적 분석 및 영전하점 평가를 통해 흡착제의 표면특성을 비교하였다. 또한 반응시간, pH 및 초기농도 변화에 따른 회분식 실험으로 흡착제의 비소 흡착능을 평가하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 실험 재료

모든 실험과정에서 사용한 용액은 탈이온수(18.2 M Ω)를 이용해 제조하였다. 비소로 오염된 광산배수를 모사한 용액은 다이아트륨 아세네이트 철수산화물($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich, USA)을 탈이온수에 1000 mg·L⁻¹로 녹여 만든 표준용액을 실험 조건에 맞춰 희석해 사용하였다. 제조한 표준용액은 2주 동안 냉장보관하며 사용하였다. 실험용액의 pH 적정에는 0.1 N 염산(HCl, DAEJUNG, Republic of Korea)과 수산화 나트륨(NaOH, DAEJUNG, Republic of Korea)을 사용하였다.

실험에는 크기와 모양이 다른 알림 기반의 흡착제(ABA-500) 2종과 Granular ferric hydroxide(GFH) 까지 총 세 종류의 흡착제를 사용하였다. 흡착제 ABA-500은 정수처리 시설의 침전지에서 확보한 슬러지를 이용하여 다음과 같

은 절차로 제조하였다. 정수슬러지와 물, 해리약품을 일정한 수열합성기에 넣고 100 °C의 조건에서 100 rpm으로 교반하면서 1일간 반응을 진행한 후 2일간 방치하였다. 이후 여액의 pH가 중성이 될 때까지 증류수로 수차례 세척하여 얻은 반응물을 함수율이 5 wt% 미만이 될 때까지 건조하였다. 제조된 건조물질 중 0.2~2.0 mm의 무정형 시편을 선별하여 공기공급 조건에서 전기로에 넣고 500 °C로 1시간 동안 열처리하여 ABA-500(granule)을 제조하였으며, 건조물질과 일정한 증류수를 적절히 혼합한 뒤, 성형 틀에 주입하여 구형으로 성형 후 열처리하여 ABA-500(3mm)를 제조하였다. GFH는 독일 GEH Wasserchemie GmbH & Co. KG의 GEH102 제품을 구입하여 사용하였다. GFH의 입경은 0.2~2.0 mm였고 흡착제 표면의 수분을 보존하기 위해 밀봉하여 그늘진 곳에 보관하였다.

2.2. 실험 방법

비소 흡착실험은 동적 및 등온흡착실험과 pH, 온도에 따른 흡착실험을 수행하였으며, 모든 흡착실험은 세 번의 반복실험으로 진행되었다. 비소용액은 준비해놓은 표준용액을 목표 농도에 맞게 희석하여 준비하였으며, 50 mL 원심관에 반응용액 30 mL와 흡착제 0.15 g를 넣어 5 g·L⁻¹의 고액비로 150 rpm 조건에서 모든 흡착실험을 진행하였다. 반응이 끝난 용액은 0.22 μm 의 시린지 필터로 여과 후 냉장보관하였으며, 유도 결합 플라즈마 발광 분석법(ICP-OES, iCAP 7400, Thermo Fisher Scientific, USA)을 이용해 용액에 남아있는 비소이온의 농도를 측정하였다.

동적흡착실험의 경우 흡착질과 매질이 평형에 도달하는 시점까지 반응을 지속하여 최대 336시간까지 반응시켰으며, 그 외의 실험에서는 반응시간을 1시간으로 설정하였다. 흡착 실험은 기본적으로 25 °C에서 진행되었고 초기 비소용액의 농도는 30 mg·L⁻¹, pH는 6.0 으로 설정하였다. 등온흡착실험의 경우 0.05~100 mg·L⁻¹로 범위의 초기 비소농도 조건에서 흡착반응이 이루어졌다. pH에 따른 흡착효율을 평가하기 위해 비소용액의 pH를 3.0~10.0 \pm 0.05 로 적정하여 실험을 수행하였고 0.1 M, 1 M의 HCl, NaOH 용액을 각각 상황에 맞춰 사용하였다. 흡착반응의 온도에 의한 영향평가 실험을 위해 준비해놓은 비소용액을 반응 전 목표 온도(10, 40 °C)에 맞춰 냉각 및 가열하였으며, 해당 온도조건 하에서 흡착반응을 진행하였다.

2.3. 흡착제 특성 분석 방법

흡착제의 구성 원소와 광물학적 특성을 분석하기 위해 마노유발과 100 mesh 표준체를 사용해 균질한 크기의 분말로 준비하여 X선 회절 분석(XRD, D8 ADVANCE, Bruker, Germany)과 X선 형광 분석(WD-XRF, ZSX

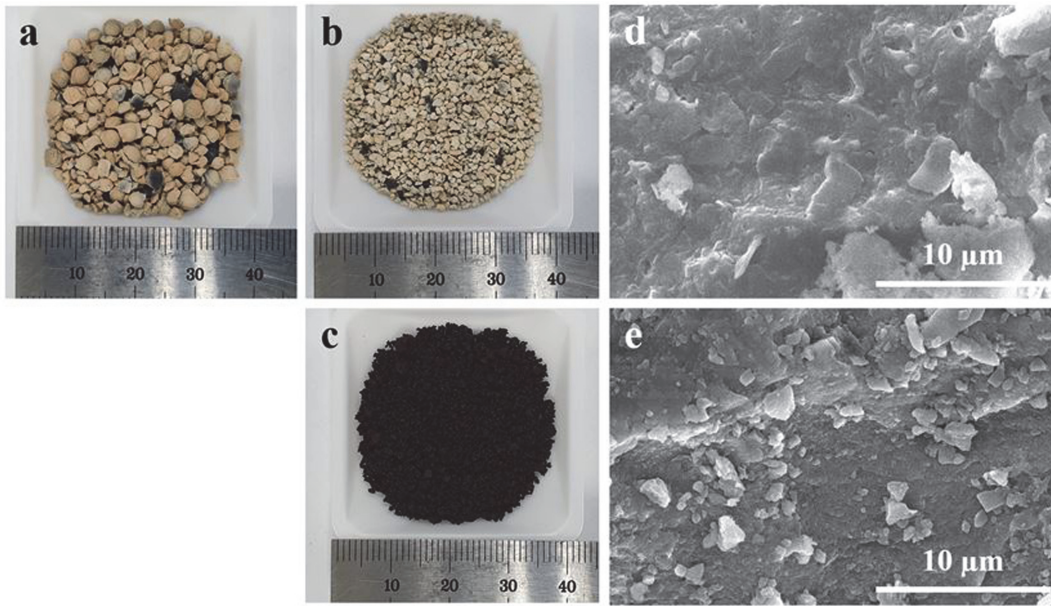


Fig. 1. Adsorbent image(a-c) and enlarged surface of the adsorbent by SEM(Scanning Electron Microscope)(d-e); (a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule), (c) GFH, (d) ABA-500 and (e) GFH.

PrimusIV, Rigaku, Japan)을 수행하였다. X선 회절 분석은 Cu-K α (1.5418 Å) 선을 이용하였으며, 10~100°의 2-theta 범위에서 0.02° step 간격으로 step당 0.32초의 분석 조건으로 회절 자료를 취득하였다. 획득된 회절 패턴은 XRD 프로그램(TOPAS)를 활용해 International Center for Diffraction Data(ICDD)와 비교 및 분석하였다. X선 형광 분석은 36.5 °C에서 B-U까지의 전 원소를 분석하였으며, 24.3 Pa 하에서 수행되었다. 흡착제의 표면특성을 확인하기 위해 비표면적 분석(BET, 3Flex, Micromeritics, USA)을 진행하였으며, 흡착제 표면의 비소 흡착 전후 변화를 초고분해능 주사전자현미경(SEM, Verios G4 UC, FEI, USA)으로 관찰하였다. 비표면적 측정을 하기 전 흡착제 표면에 존재하는 수분 및 기타 불순물을 제거하기 위해 150 °C에서 12시간 동안 질소 분위기 하에서 전처리 후 -195.85 °C의 분석 bath에서 N₂ 가스를 흡착시켜 분석하였고(Badrizzaman *et al.*, 2004), 고해상도의 표면 이미지 획득을 위해 silver paste(Dotite D-500)로 흡착제 시편을 고정된 뒤 주사전자현미경으로 관찰하였다. 흡착제 표면의 영전하점은 고형첨가방법(Solid addition method)을 사용해 측정하였다(Oladoja and Aliu, 2009).

3. 결과 및 고찰

3.1. 흡착제의 물리화학적 특성

알림 흡착제(ABA-500)의 경우 가열처리 후 연한 회갈색을 띠었으며, 쉽게 부스러지는 정도의 비교적 약한 물

성을 보였다(Fig. 1). SEM으로 흡착제의 표면을 확대 촬영한 결과 ABA-500의 경우 불규칙적으로 울퉁불퉁한 표면 형태를 띠었으며, GFH의 경우 매우 작은 크기의 알갱이들이 표면에 붙어있는 형태를 보였다. X선 형광 분석으로 획득한 흡착제의 원소별 구성비를 Table 1에 나타냈다. 대부분의 정수 처리 과정에서 흔하게 알루미늄계 응집제를 사용하며, 예상대로 정수 슬러지를 주원료로 활용해 제조된 ABA-500 흡착제는 알루미늄이 가장 많은 무게비(57.32 wt%)로 존재하였다. 이어서 규소와 탄소가 10 wt% 넘게 확인되었으며, 미량의 철과 망간, 크롬을 포함하고 있었다. GFH의 경우 89.58 wt%의 철이 주요 구성성분이었으며, 제조 과정에서 염화철 용액을 산화나트륨과 반응시켜 흡착제를 제조하기 때문에 소량의 염소 역시 검출되었다.

흡착제별로 분석한 X선 회절 패턴을 ICDD의 데이터

Table 1. Major element composition of adsorbents analyzed by XRF(X-ray fluorescence)

Composition(wt%)	ABA-500	GFH
Al ₂ O ₃	57.32	0.69
SiO ₂	18.21	0.31
P ₂ O ₅	5.58	0.02
Fe ₂ O ₃	2.94	89.58
MnO	1.26	-
Cr ₂ O ₃	0.01	0.87
CO ₂	11.53	5.77
Cl	0.05	2.33

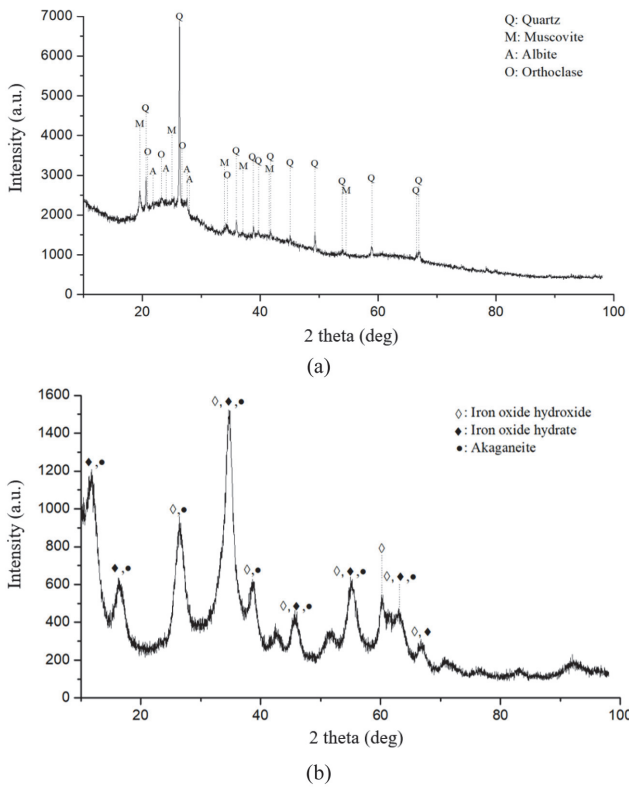


Fig. 2. XRD(X-ray diffraction) patterns of adsorbents; (a) ABA-500 and (b) GFH.

베이스와 비교 분석한 결과를 Fig. 2에 도시하였다. ABA-500 흡착제의 경우 슬러지를 주 원료로 사용하기 때문에 매우 다양한 회절 peak가 나타났으며, 주요한 결정상은 Quartz(ICDD: 01-089-8935), Muscovite(ICDD: 01-080-0743), Albite(ICDD: 01-089-6423), Orthoclase(ICDD: 01-076-0823)로 확인되었다. GFH는 비정질에 가까운 회절 패턴이 나타났으며, 철수산화물 및 Akaganeite(ICDD: 00-034-1266)에 관련된 peak가 검출되는 것으로 보아 이들 결정상에 가까운 형태로 존재함을 확인할 수 있었다.

흡착제의 흡착능에 가장 크게 영향을 미치는 요소 중 하나인 비표면적 측정을 위해 BET 분석을 진행하였으며, N₂ 등온흡탈착 곡선을 Fig. 3에 도시하였다. 분석 결과 흡착제별 비표면적은 ABA-500(3mm), ABA-500(granule), GFH 순서대로 각각 136.34, 126.07, 257.02 m²·g⁻¹ 였다. 세 흡착제 모두 낮은 상대압 조건에서 상대압이 증가함에 따라 빠르게 흡착량이 증가하였으며, 상대압이 0.5 이상인 범위에서 히스테리시스 고리 모양이 확인되어 IUPAC의 분류에 따라 IV(a)형의 흡착 및 탈착 등온선으로 분류할 수 있었다. 이는 흡착제에 메조기공이 발달해 있으며, 모세관 응축(Capillary condensation)이 발생함을 의미한다(Thommes *et al.*, 2015).

고형첨가방법을 사용해 흡착제 표면의 영전하점을 측

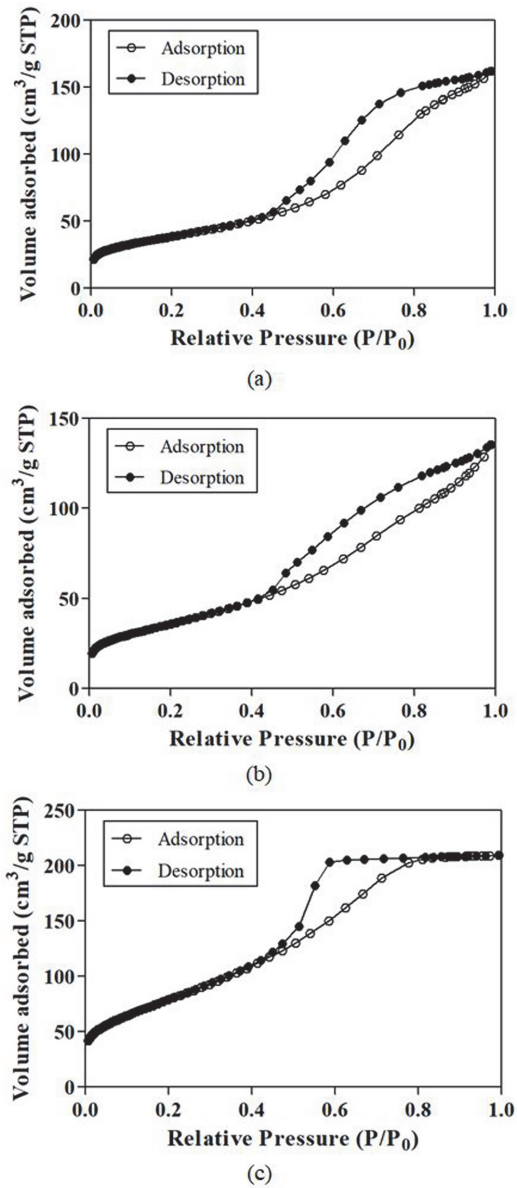


Fig. 3. N₂ adsorption-desorption isotherm of adsorbents;(a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule) and (c) GFH.

정한 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 동일한 화학적 특성을 가진 ABA-500(3mm)와 ABA-500(granule)은 5.25, 5.29에서 영전하점을 가지는 것으로 측정되었으며, GFH는 6.72에서 입자표면의 전하량이 0이 되었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 본 실험의 주요 조건인 pH 6에서 비소 5가는 H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻와 같은 음이온형태로 존재하므로 같은 pH 조건에서 표면이 양전하로 대전되어있는 흡착제에 보다 쉽게 흡착되는 경향이 있다. 따라서 산성 용액에서 흡착제 표면이 양전하로 대전되는 ABA-500 흡착제는 GFH에 비해 중성의 용액에서 흡착효율이 다소 낮을 것으로 예상되었다.

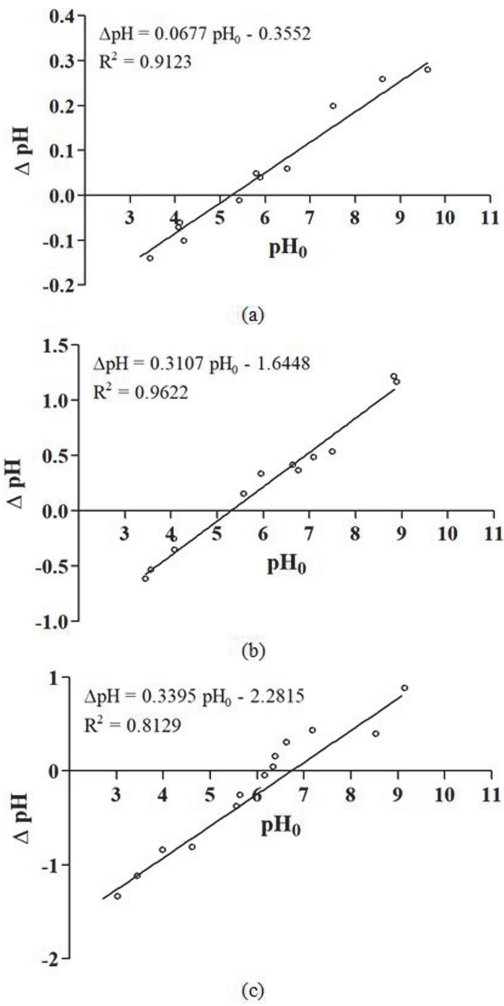


Fig. 4. Determination of pH_{pZC} (point of zero charge) of adsorbents; (a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule) and (c) GFH.

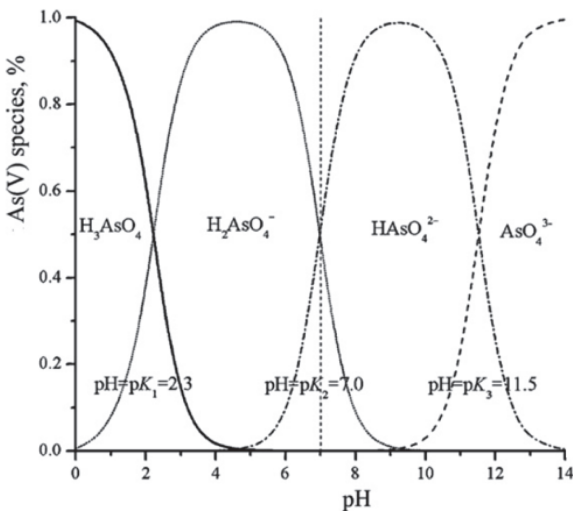


Fig. 5. As(V) species ratio as a function of pH(Issa, *et al.*, 2011).

3.2. 비소 흡착능 비교 평가

접촉시간에 따른 비소 흡착량과 흡착과정의 반응속도를 평가하기 위해 흡착제별로 동적흡착실험을 진행하여 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. ABA-500(3mm)의 경우 반응 시작 24시간 후 약 65%의 비소를 흡착하였으며, 반응 시작 336시간 후 흡착제 1 그램 당 6.7 mg의 비소를 흡착하여 99.79%의 비소를 흡착하였다. ABA-500(3mm) 보다 입자크기가 작아 가용 흡착 site가 많을 것으로 예상했던 ABA-500(granule)의 경우 매우 빠른 흡착속도를 보여 반응 2시간 만에 72.76%의 비소를 흡착하였으며, 12시간 이내에 90% 이상의 비소를 제거하였다. 이미 상용화되어 비소처리에 널리 적용되는 GFH의 경우 99% 이상의 비소를 흡착하는데 6시간 이내의 시간으로 충분

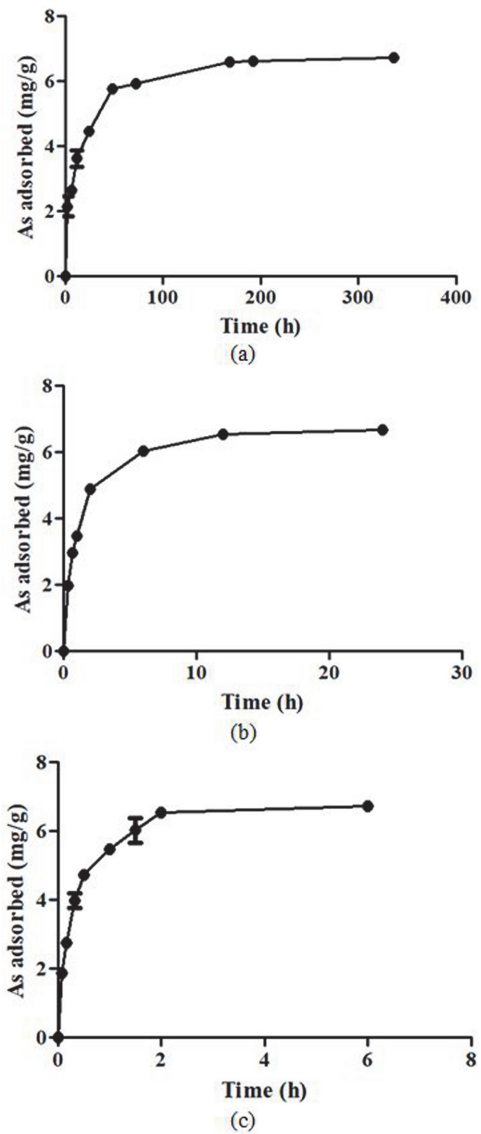


Fig. 6. Adsorption kinetics of As(V) on adsorbents; (a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule) and (c) GFH.

Table 2. Parameters calculated from pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models

Adsorbent	Pseudo-first-order			Pseudo-second-order			
	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_1(\text{min}^{-1})$	R^2	$q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	$k_2(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	h	R^2
ABA-500(3mm)	6.7162	0.0214	0.9716	6.5692	0.0191	0.8641	0.9989
ABA-500(granule)	6.7330	0.0529	0.8252	6.7218	0.2640	11.9698	1.0000
GFH	6.7348	0.0502	0.5555	6.7311	0.8138	36.9112	1.0000

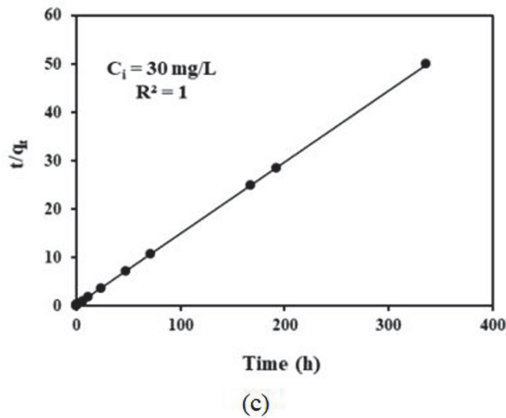
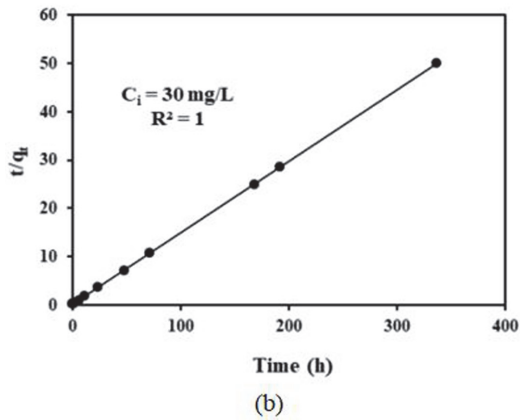
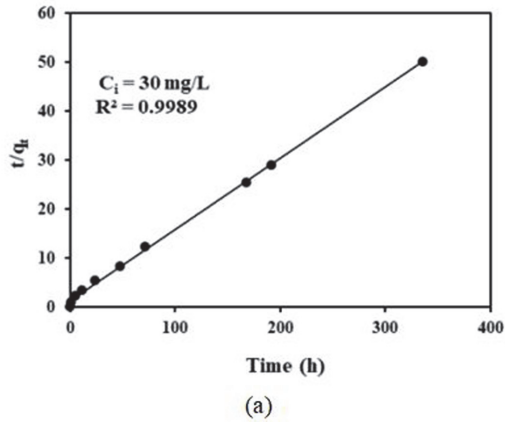


Fig. 7. Fitting of kinetic data to pseudo-second order model; (a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule) and (c) GFH.

하였으며, 평형에 도달한 후 약 $3.8 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 까지 용액의 비소농도를 낮출 수 있었다.

흡착제별 동적흡착실험 결과를 반응속도 모델에 적용하여 특성인자를 도출하고, 흡착제를 평가 및 비교하고자 하였다. 유사 1차 반응속도모델(pseudo-first-order kinetic model)과 유사 2차 반응속도모델(pseudo-second-order kinetic model)을 적용하여 분석한 결과를 Table 2에 표시하였다. 그 결과 세 종류의 흡착제 모두 유사 2차 반응속도모델로 설명되었으며, 초기 흡착률(h)은 GFH, ABA-500(granule), ABA-500(3mm) 순서로 나타났다. 속도 모델 적용 결과 흡착제들의 흡착과정은 표면흡착과 동시에 입자 내의 세공 내 확산이 복합적으로 일어남을 알 수 있었다. 특히 성분이 동일한 서로 다른 크기의 ABA-500의 경우 작은 입경의 흡착제가 더 짧은 시간 내에 비소를 흡착함을 확인하였다.

비소 용액과의 동적흡착실험이 마무리된 뒤 비소의 흡착을 확인하기 위해 흡착제를 건조시킨 후 SEM 및 Energy Dispersive X-ray spectroscopy(EDS)로 흡착제 표면을 분석하였다(Fig. 8). 흡착제 표면의 원소 함량을 EDS Mapping으로 분석한 결과 ABA-500 흡착제의 경우 산소와 알루미늄, 규소 순서대로 원소를 함유하고 있었고 GFH는 산소와 철을 다량 함유하고 있었으며, XRF 결과와 일치하는 양상을 보였다. 두 흡착제 모두 비소가 표면에 흡착되어있음을 확인할 수 있었으며, ABA-500 표면의 원소별 분포 형태를 통해 규소 성분보다는 알루미늄 성분의 물질을 중심으로 비소 흡착이 활발히 이루어짐을 확인하였다.

일반적으로 흡착질의 초기 농도가 증가함에 따라 물질 전달의 구동력이 증가하여 흡착질의 흡착량이 높아진다고 알려져 있다(Nasuha *et al.*, 2010). 그러나 흡착제의 가용 흡착 site에는 한계가 있어 특정 임계점을 기준으로 초기 흡착질 농도 대비 흡착률이 감소한다(Jain *et al.*, 2004). 반응시간 1시간을 기준으로 비소 제거에 대한 흡착제별 성능을 비교 평가하기 위해 비소 농도($0.05 \sim 70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)에 따른 흡착량을 평가하여 Fig. 9에 나타내었다. 흡착제 ABA-500의 경우 비소 농도에 따른 흡착반응 결과 수용액의 초기 비소 농도가 높아질수록 흡착제에 흡착되는 비소의 양은 완만하게 증가하는 양상을 보였다. ABA-500(3mm) 흡착제의 경우 초기 비소농도가 가장 높은 $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 인 경우 흡착제 1 그램 당 1.20 mg 의 비소를 흡착하였으며, 전반적으로 낮은 흡착량을 보였다. 흡

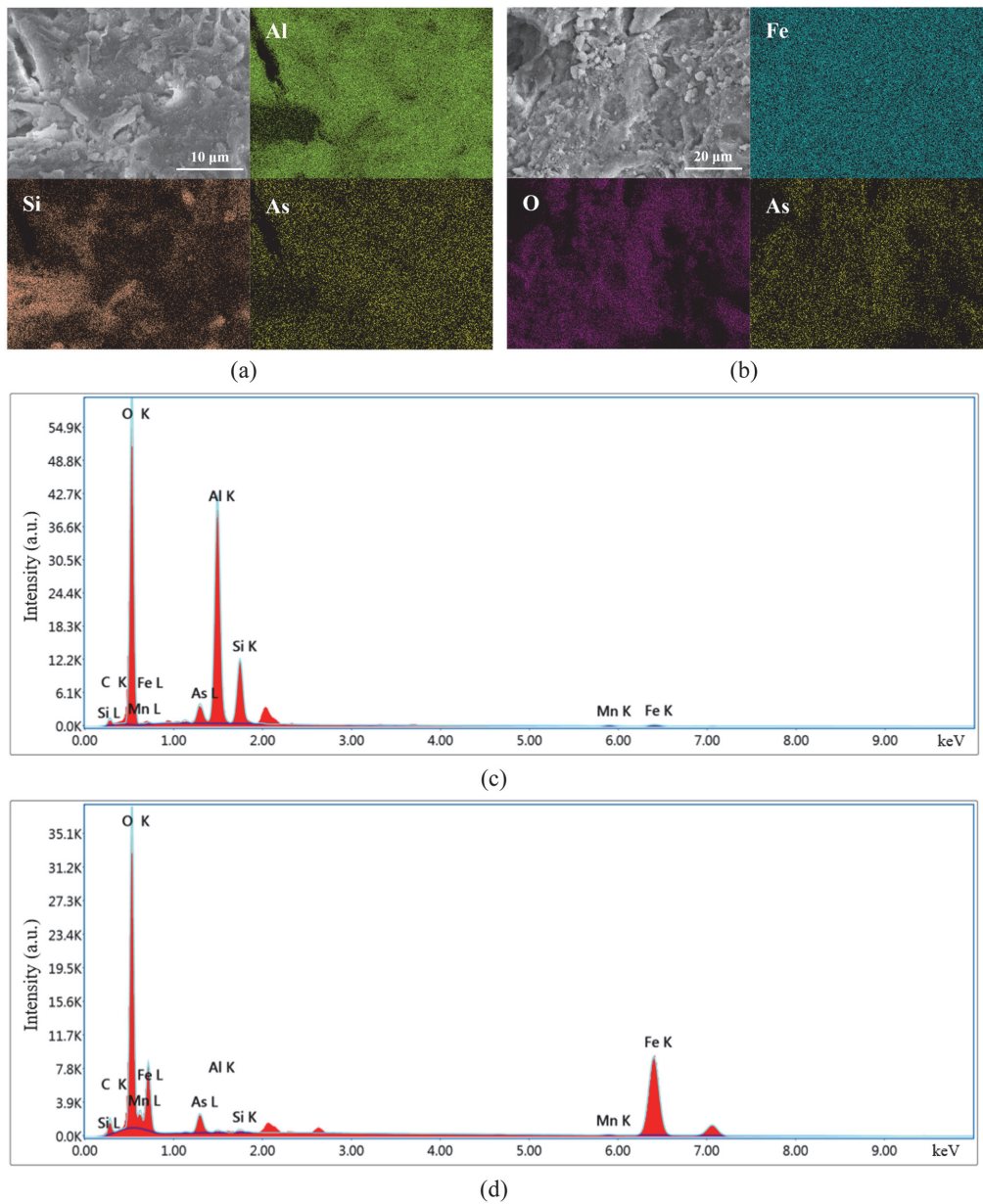


Fig. 8. SEM(Scanning Electron Microscope) and EDS(Energy-dispersive X-ray spectroscopy) mapping analysis of adsorbents after As(V) adsorption; (a) ABA-500 images, (b) GFH images, (c) EDS spectrum of ABA-500 and (d) EDS spectrum of GFH.

착제와 비소 용액의 반응시간이 1시간으로 짧은 조건에서 ABA-500(3mm)는 비소의 초기농도조건에 상관없이 용액 내 비소 농도를 국내 음용수 기준치($0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 미만으로 낮추지 못하였으며, 초기 비소농도가 가장 낮았던 $0.05 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 에서도 비소 농도를 $0.013 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 까지 낮추는데 그쳤다. ABA-500(granule) 흡착제의 경우 초기 비소농도 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 조건에서 흡착제 1 그램 당 5.27 mg의 비소를 흡착하였다. 초기 비소농도 $5 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 이하에서 83% 이상의 제거율을 보였으며, 초기 비소농도 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 까지는 1시간 이내에 국내 음용수 기준치 이하로 비소를

제거할 수 있었다. 흡착제 GFH의 경우 다른 흡착제와는 달리 초기 비소농도 증가에 따라 비소 흡착량이 급격히 증가하여 $0.05 \sim 15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 까지는 98% 이상의 비소 제거율을 보였다. 반면 초기 비소농도가 더 높은 조건($30, 50, 70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)에서는 비소 농도 증가에 따라 흡착량이 증가하지 않고 각각 순서대로 $6.052, 5.512, 7.023 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 으로 비슷하게 유지되는 경향을 보였으며, 초기 비소농도 $70 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 조건에서는 ABA-500(granule)과 비슷한 흡착량을 보였다.

앞서 언급하였듯이 비소의 경우 용액의 pH에 따라 용

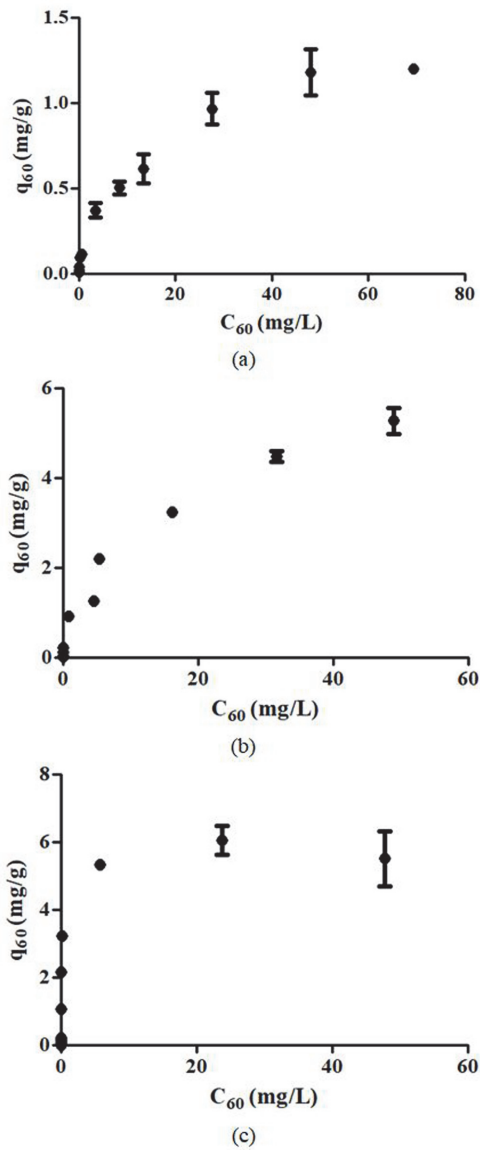


Fig. 9. Adsorption isotherms of As(V) on adsorbents; (a) ABA-500(3mm), (b) ABA-500(granule) and (c) GFH.

존상의 산화수가 변하게 되며 이는 흡착제의 표면전하와 상호작용하여 흡착제와 흡착질간의 정전기적 인력에 영향을 미친다(Elwakeel and Guibal, 2015). 따라서 용액의 초기 pH를 3에서 10까지 설정하여 1시간 반응 후의 비소 흡착량을 pH에 따라 그래프에 나타내어 흡착제별 pH의 영향을 비교하였으며, 그 결과를 Fig. 10 (a)에 도시하였다. 세 가지 흡착제 모두 pH가 증가함에 따라 흡착량은 감소하는 경향을 보였다. ABA-500(3mm) 흡착제의 경우 영전하점인 pH 5를 기준으로 이전과 이후의 흡착 양상이 크게 변하였으며, pH 3에서는 흡착제 1 그램 당 2.512 mg의 비소를 흡착한 반면 pH 10에서는 흡착반응이 전혀 일어나지 않았다. 흡착제 ABA-500(granule)의 경우 pH 변화에 의한 흡착량 영향이 가장 적었으며, pH 3 조건에서 $4.025 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 의 흡착량으로 가장 높은 흡착량을 보였다. GFH의 비소흡착량은 용액 pH의 변화에 의해 크게 영향을 받았으며, 특히 낮은 pH 조건에서 그 영향이 두드러졌다. pH 3에서 $6.491 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 이던 흡착량은 pH 10에서 $2.698 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 이었으며, pH 변화에 의해 흡착제의 비소 흡착량이 58.4% 감소하였다.

온도에 의한 흡착 영향을 보기 위해 세 가지 온도 조건 하에서 1시간 동안 흡착제와 용액을 반응시켰으며, 그 결과를 Fig. 10 (b)에 나타냈다. 세 종류의 흡착제 모두 온도가 가장 높은 40°C 조건에서 가장 높은 흡착량을 보였으나 온도에 의한 영향은 미비한 것으로 나타났다.

4. 결 론

정수처리 시설의 침전지에서 확보한 정수처리 슬러지를 이용하여 흡착제 ABA-500을 제조하였으며, 널리 상용화된 GFH 흡착제와 함께 비소로 오염된 광산배수를 모사한 용액을 이용하여 물리화학적 특성분석과 비소 흡착실험을 진행하였다. ABA-500 흡착제는 알루미늄과 규

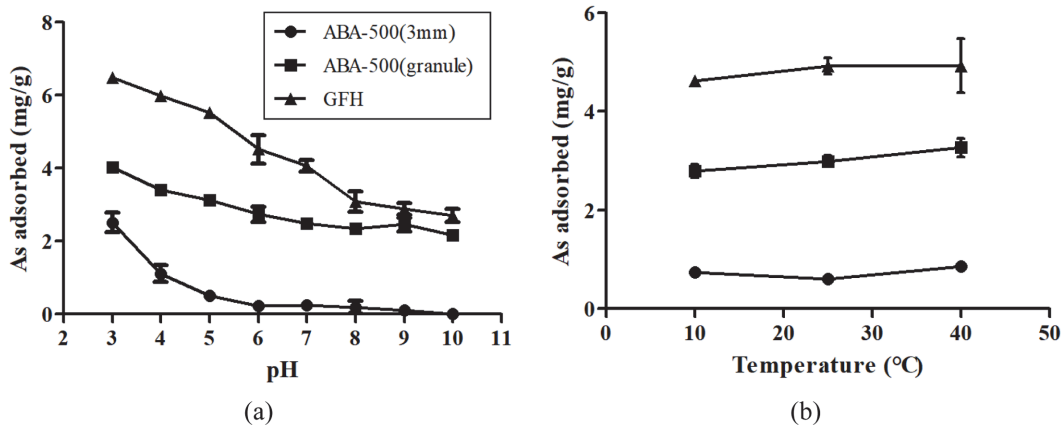


Fig. 10. Adsorption isotherm as a function of (a) pH and (b) temperature.

소를 주 원소로 함유하고, 석영, 백운모 및 알바이트를 구성 광물로 하는 흡착제이며, GFH는 비정질 철수산화물 흡착제이다. ABA-500(3mm, granule)과 GFH 각각 $126\sim 136 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, $257 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 의 비표면적을 가지고 있었으며, 세 종류의 흡착제 모두 메조기공이 발달하였다. 흡착제의 영전하점은 ABA-500(3mm), ABA-500(granule), GFH 순서대로 각각 5.25, 5.29, 6.72 로 측정되었다. 흡착실험 결과 흡착제 모두 반응 용액의 pH가 낮을수록 비소 흡착량이 증가하였으며, GFH의 경우 pH 변화에 의해 비소흡착 효율이 크게 영향을 받았다. 동적흡착실험 결과 비소흡착속도는 GFH, ABA-500(granule), ABA-500(3mm) 순으로 빨랐으며, 세 종류의 흡착제 모두 유사 2차 반응 속도 모델을 따름을 알 수 있었다. 등온흡착실험 결과 흡착제 ABA-500(granule)은 반응용액의 초기 비소농도가 $0.2 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 이하인 경우 1시간 이내에 비소 농도를 국내 음용수 기준치($0.01 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$) 미만으로 저감하였으며, GFH의 경우 $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ 이하의 비소를 1시간 이내에 98% 이상 제거할 수 있었다. 연구 결과 GFH 흡착제와 ABA-500(granule)의 비소제거 효과를 확인하였으며, 경제적인 측면을 고려하였을 때 저농도 비소오염지역의 흡착제거 매질로써 ABA-500(granule)을 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

사 사

이 논문은 한국광해광업공단의 광해방지기술개발사업(계약번호: 20210106CCB-00)의 지원을 받아 수행되었으며, 본 논문을 심사해주신 두 분의 심사위원과 편집위원 장께 감사드립니다.

References

- Badruzzaman, M., Westerhoff, P. and Knappe, D.R. (2004) Intraparticle diffusion and adsorption of arsenate onto granular ferric hydroxide (GFH). *Water Res.*, v.38(18), p.4002-4012. doi: 10.1016/j.watres.2004.07.007.
- Cheng, H., Hu, Y., Luo, J., Xu, B. and Zhao, J. (2009) Geochemical processes controlling fate and transport of arsenic in acid mine drainage (AMD) and natural systems. *J. Hazard. Mater.*, v.165(1-3), p.13-26. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.10.070.
- Elwakeel, K.Z. and Guibal, E. (2015) Arsenic(V) sorption using chitosan/Cu(OH)₂ and chitosan/CuO composite sorbents. *Carbohydr. Polym.*, v.134, p.190-204. doi: 10.1016/j.carbpol.2015.07.012.
- Giles, D.E., Mohapatra, M., Issa, T.B., Anand, S. and Singh, P. (2011) Iron and aluminium based adsorption strategies for removing arsenic from water. *J. Environ. Manag.*, v.92(12), p.3011-3022. doi: 10.1016/j.jenvman.2011.07.018.
- Hua, T., Haynes, R.J. and Zhou, Y.F. (2018) Competitive adsorption and desorption of arsenate, vanadate, and molybdate onto the low-cost adsorbent materials alum water treatment sludge and bauxite. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, v.25(34), p.34053-34062. doi: 10.1007/s11356-018-3301-7.
- Issa, N.B., Rajaković-Ognjanović, V.N., Marinković, A.D. and Rajaković, L.V. (2011) Separation and determination of arsenic species in water by selective exchange and hybrid resins. *Anal. Chim. Acta*, v.706(1), p.191-198. doi: 10.1016/j.aca.2011.08.015.
- Jain, C.K., Singhal, D.C. and Sharma, M.K. (2004) Adsorption of zinc on bed sediment of River Hindon: adsorption models and kinetics. *J. Hazard. Mater.*, v.114(1-3), p.231-239. doi: 10.1016/j.jhazmat.2004.09.001.
- Jomova, K., Jenišová, Z., Feszterová, M., Baros, S., Liska, J., Hudecová, D., Rhodes, C.J. and Valko, M. (2011) Arsenic: toxicity, oxidative stress and human disease. *J. Appl. Toxicol.*, v.31(2), p.95-107. doi: 10.1002/jat.1649.
- Kaartinen, T., Laine-Ylijoki, J., Ahoranta, S., Korhonen, T. and Neitola, R. (2017) Arsenic removal from mine waters with sorption techniques. *Mine Water Environ.*, v.36(2), p.199-208. doi: 10.1007/s10230-017-0450-8.
- Kumar, R., Kang, C.U., Mohan, D., Khan, M.A., Lee, J.H., Lee, S.S. and Jeon, B.H. (2020) Waste sludge derived adsorbents for arsenate removal from water. *Chemosphere*, v.239, p.124832. doi: 10.1016/j.chemosphere.2019.124832.
- Matilainen, A., Vepsäläinen, M. and Sillanpää, M. (2010) Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, v.159(2), p.189-197. doi: 10.1016/j.cis.2010.06.007.
- MIRECO (2016) A study of evaluating the main achievements of the mine reclamation technology and establishment medium and long-term road maps.
- Mohan, D. and Pittman Jr, C.U. (2007) Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-a critical review. *J. Hazard. Mater.*, v.142(1-2), p.1-53. doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.01.006.
- Nasuha, N., Hameed, B.H. and Din, A.T.M. (2010) Rejected tea as a potential low-cost adsorbent for the removal of methylene blue. *J. Hazard. Mater.*, v.175(1-3), p.126-132. doi: doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.09.138.
- Nordstrom, D.K. and Alpers, C.N. (1999) Negative pH, efflorescent mineralogy, and consequences for environmental restoration at the Iron Mountain Superfund site, California. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v.96(7), p.3455-3462. doi: 10.1073/pnas.96.7.3455.
- Oladoja, N.A. and Aliu, Y.D. (2009) Snail shell as coagulant aid in the alum precipitation of malachite green from aqua system. *J. Hazard. Mater.*, v.164(2-3), p.1496-1502. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.114.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A.V., Olivier, J.P., Rodriguez-Reinoso, F., Rouquerol, J. and Sing, K.S. (2015) Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, v.87(9-10), p.1051-1069. doi: 10.1515/pac-2014-1117.
- Wang, S. and Mulligan, C.N. (2006) Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Sci. Total Environ.*, v.366(2-3), p.701-721. doi: 10.1016/j.scitotenv.2005.09.005.
- Yang, I.J., Ji, W.H. and Park, J.H. (2018) Strategic investigation of development of mine reclamation technology based on third-stage road map. *J. Korean Soc. Miner. Energy Resour. Eng.*, v.55, p.538-545.