탄산화법을 이용한 용존 비소 제거에 관한 연구

이현철¹⁾ · 민경원^{1)*} · 서의영¹⁾

A Study on Removal of Aqueous Arsenic using the Carbonation Process

Hyun-Cheol Lee, Kyoung-Won Min* and Eui-Young Seo

Abstract : The carbonation process, one of the calcium carbonate precipitating methods, consists of a reaction of Ca(OH)_2 , CO_2 , and water. In this study, laboratorial tests were conducted to remove the arsenic from the abandoned mine drainage and ground water using the carbonation process. As (III) and As (V) were removed up to 26.5% and 90.6%, respectively in the preliminary test and up to 38.7% and 95.1%, respectively in the second test with an increased amount of hydrated lime. Final pH's of reacted solutions were 6.0 to 6.5, which are satisfying with the water standard and Eh's range between -330 mV and +50 mV. Calcite peak was observed in the reaction precipitates of the follow-up test by XRD analysis and also, hexahedral structures of calcite crystals were identified by SEM analysis. As (III) and As (V) were detected in the range of below 0.04% and 0.06~0.07%, respectively by EDS scanning. Consequently, the carbonation process can remove aqueous As (V) efficiently, but As (III) insufficiently.

Key words : Arsenic, Carbonation process, Mine drainage, Hydrated lime, Calcite

요 약 : 탄산화법은 침강성탄산칼슘을 제조하는 방법의 하나로 Ca(OH)_2 , CO_2 , 물을 반응시켜 탄산칼슘을 제조하는 방법을 말한다. 본 연구에서는 휴·폐광산 광산배수 및 지하수 등에 존재하는 비소를 제거하기 위한 방법으로 탄산화법을 적용하여 실험을 실시하였다. 1차 실험결과, As(III)는 최대 26.5% 제거되었고, As(V)는 최대 90.6%까지 제거되었다. 소석회 투입량을 증가시켜 실시한 2차 실험 결과, As(III)는 최대 38.7%, As(V)는 최대 95.1% 제거되었다. 반응 용액의 최종 pH는 6.0~6.5 범위로 수질기준을 만족하였고, Eh는 -330 mV~+50 mV 범위를 나타냈다. 2차 실험의 반응생성물에 대한 XRD 분석을 실시한 결과 방해석 peak가 확인되었고, SEM 분석을 통해 육면체 형태의 결정을 갖는 방해석임을 확인하였다. 또한 EDS 스캐닝을 통해 As(III) 0.04% 이하, As(V) 0.06~0.07%가 생성된 방해석 표면에 존재하는 것으로 확인되었다. 결과적으로 탄산화법에 의한 비소 제거는 As(III)의 경우 비효율적인 것으로 나타났으며, As(V)의 경우 효율적인 제거가 가능한 것으로 나타났다.

주요어 : 비소, 탄산화법, 광산배수, 소석회, 방해석

서 론

비소는 강력한 독성을 가진 금속과 비슷한 성질을 나타내는 준금속원소(metalloid)로 생명체, 대기, 물, 지하수에 미량으로 광범위하게 분포되어 있으며, 평균농도 1.8mg/kg으로 22번째로 많은 원소이다(Demayo, 1985). 비소는 자연수에서 As(III)와 As(V)의 형태로 존재하며,

As(III)는 H_2AsO_3 형태로 존재하고, As(V)는 H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} 와 같은 음이온 형태로 존재한다. 일반적으로 As(III)는 환원환경에서 안정하고, As(V)는 산화환경에서 안정하며, As(V) 보다 As(III)가 이동도가 높은 특징을 나타낸다(Dutre and Vandecasteele, 1995; Yan *et al.*, 2000). 비소에 의한 오염은 인간의 활동에 의해서 발생되거나(Morin and Calas, 2006), 다양한 경로를 통해 자연적으로 발생할 수도 있다(Bang and Meng, 2004). 자연적으로는 황비철석(arsenopyrite, FeAsS)과 같은 함비소 광물에 의해 발생되며, 화산활동이나 지구화학적 산화 및 환원작용에 의해 비소 오염이 발생되고 있다. 인간의 활동에 의한 비소의 오염은 살충제, 제초제, 안료, 흡습제 등의 원료로 사용된 비산납, 비산칼슘 등에 의한 오염과 광산활동의 결과로 발생된 광물찌꺼기, 침출수, 산성광산배수(Acid Mine Drainage) 등에 의해 비소 오염이

2012년 12월 14일 접수, 2013년 1월 11일 심사완료
2013년 2월 14일 게재확정

1) 강원대학교 공과대학 에너지·자원공학과

*Corresponding Author(민경원)

E-mail: kwmin@kangwon.ac.kr

Address: Department of Energy & Resources Engineering,
Kangwon National University, Chuncheon, Gangwon-do
200-701, Korea

발생되고 있다(Lee, 2011). 비소오염은 방글라데시, 인도, 대만, 중국 등의 아시아 지역 및 멕시코, 독일, 미국 등 전 세계적으로 발생되고 있으며(Smedley and Kinniburgh, 2002; Driehaus, 2002), 특히 방글라데시는 세계에서 가장 심각한 위험에 처해있고 약 3천 5백만 명이 50ppb 이상의 비소오염 음용수를 마시고 있는 것으로 조사되었다(BGS and DPHE, 2001). 우리나라의 경우도 예외가 아니며 울산지역의 지하수 오염(Ahn *et al.*, 2005), 전국 700여 곳의 지하수 수질 조사(Korean Ministry of Environment, 2005), 광산주변 지역 비소오염(Ko *et al.*, 2010; Ko *et al.*, 2003; Lee *et al.*, 2000) 등에 대한 사례가 보고되었다. 비소로 오염된 지하수를 음용수로 사용할 경우 간, 콩팥, 폐, 피부 암 등이 발생할 수 있으며, 중추신경 및 미세혈관의 마비 증세가 나타날 수 있다(Wang *et al.*, 2002). 이러한 비소의 독성 및 유해성으로 인해 미국 환경청(USEPA)에서는 비소의 음용수 법적 기준을 50 ppb에서 10 ppb로 낮추었으며 국내의 경우도 10 ppb로 하향조정 되었다(Korean Ministry of Environment, 2011).

비소를 처리하는 기술에는 응집, 철-망간 산화, 석회 연산화 등의 기술을 이용한 침전처리 기술, 지하수를 반투막이나 멤브레인을 통과시켜 비소를 제거하는 멤브레인처리 기술, 이온교환수지와 오염물질간의 양이온이나 음이온의 교환을 통해 용존 이온물질을 제거하는 이온교환 기술, 용존성 물질이 고체의 표면과 접촉한 후 물로부터 제거되어 흡착제 표면에 부착되는 흡착 기술 등이 있다. 이러한 다양한 비소 제거 기술들이 연구되고 있으나 경제적이고 효율적인 기술로 평가받고 있는 흡착 및 공침 기술이 주로 많이 이용되고 있다(Bang *et al.*, 2005). 최근 국내에서는 미생물을 이용한 비소의 제거 및 용출에 관한 연구(Han *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2011a; Kim *et al.*, 2011b), 흡착물질을 이용한 비소 제거에 관한 연구(Oh *et al.*, 2010; Lee *et al.*, 2011; Kim *et al.*, 2009) 등 비소제거에 관한 연구가 활발하게 보고되고 있다.

본 연구에서는 탄산칼슘의 제조방법의 하나인 탄산화법을 이용하여 수중에 존재하는 비소를 제거하고자 하였다. 중금속 중화처리에 널리 사용되는 소석회(Ca(OH)₂)를 이용하여 CO₂와의 반응을 통해 CaCO₃ 형태의 탄산염광물로 전환시키고, 탄산염광물이 CaCO₃가 형성되는 과정에서 흡착, 침전 등에 의한 As(III), As(V)의 제거여부를 관찰하였다.

연구방법 및 결과

탄산화법

탄산칼슘(CaCO₃)은 정밀화학공업의 기반을 이루는

자원으로 백색도가 높고 열적 및 화학적으로 안정한 분체로서, 석회석을 물리적 방법에 의해 분쇄하여 제조하는 중질탄산칼슘과 화학적 방법에 의해 제조되는 침강성 탄산칼슘으로 구분된다. 침강성 탄산칼슘을 제조하는 방법에는 소다법(soda process), 석화소다법(lime-soda process), 탄산화법(carbonation process) 등이 있으며 탄산화법이 가장 널리 사용되고 있다(Shin, 1984). 탄산화법은 Ca(OH)₂ 수용액에 CO₂를 주입하여 침강성 탄산칼슘을 생성시키는 CO₂(g), H₂O(l), Ca(OH)₂(s)의 3상을 포함하는 불균일 반응이며(Juvekar and Sharma, 1973), 다음과 같은 반응식을 가진다.

위의 (i)~(v)까지의 반응중 (iii)부터 (v)까지의 반응은 매우 빠르게 일어나며, 온도, 반응시간, CO₂ 주입량, 교반속도 등의 반응조건에 따라 입도나 입자의 형상 및 결정 형태 등이 달라진다(Ha *et al.*, 1992).

예비 실험

비소용액은 As(III)(NaAsO₂, Sigma-Aldrich), As(V)(Na₂HAsO₄, Sigma-Aldrich)를 이용하여 제조하였다. 용액의 초기 농도는 As(III), As(V) 각각 1 mg/L로 제조하였으며, 0.01 M NaCl을 이용하여 배경용액의 이온강도를 조절하였다. 탄산칼슘 제조에 사용된 재료는 생석회보다 용해도가 높고 온도가 낮을수록 용해도가 증가하는 특성을 가졌으며, 20°C에서 물 100 g에 0.165 g의 포화용해도(National Lime Association, 2007)를 갖는 소석회(Ca(OH)₂)를 사용하였다. 소석회는 소각로에서 사용되는 고반응 소석회와 일반 수처리 및 폐수처리용으로 사용되는 공업용 소석회가 있는데 본 연구에서는 국내 T사의 수처리용 소석회(Ca(OH)₂, 325mesh, CaO > 95%)를 사용하였다. CO₂가스는 99% 순도의 CO₂가스를 사용하였고, 3차 증류수를 사용하여 탄산칼슘 제조를 위한 실험을 실시하였다. 제조된 1 mg/L 농도의 비소용액 500 g에 계산된 소석회 포화량 0.825 g을 시작으로 0.165 g씩 증가시켜 0.99 g, 1.155 g의 세 가지 조건으로 투입량을 달리하였으며, CO₂ 주입량은 0.1 L/min, 0.3 L/min의 두 가지 조건, 교반속도는 200, 300, 400 rpm으로 적용하였다(Fig. 1). 반응시간은 기존 연구사례(Park *et al.*,

Fig. 1. Schematic diagram of carbonation reactor.

1995; Lee *et al.*, 2012)에 따라 20분으로 설정하였고, 상온-상압 조건에서 실험을 실시하였으며, 소석회 투입

량을 최소 포화농도 이상으로 설정하였기 때문에 강알칼리성을 나타낼 것으로 예상되어 비소용액의 pH는 고려하지 않았다.

반응 과정에서 CO₂가스의 분산효율 및 체류시간을 높이기 위하여 파라필름으로 비이커 상부를 밀폐시켰으며, 반응이 진행되는 동안 1분 간격으로 pH를 측정하였다. 실험 종료 후 0.45 μ m 여과지를 이용하여 고체와 액체를 분리하였으며 분리된 액체를 ICP-OES(OPTIMA 7300 V, PerkinElmer)를 이용하여 비소농도를 분석하였다.

실험결과(Table 1, Fig. 2) As(III)의 경우 소석회 투입량이 증가함에 따라 비소농도가 약간씩 감소하는 경향을 보였으나 일관성 있는 결과를 얻지 못하였고, 소석회 투입량 1.155 g 조건에서 최대 26.5% 정도 저감되는 것으로 나타났다. 실험 변수에서 교반속도에 의한 영향은 거의 없었으며, CO₂ 주입량에 따라 비교하였을 때 0.3 L/min

Table 1. Arsenic concentrations(mg/L) of the carbonated solutions* in various experimental conditions of the preliminary test

No	CO ₂ injection rate (L/min)	Stirring speed (rpm)	As(III)			As(V)		
			A	B	C	D	E	F
0	0.1		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1		200	0.946	0.804	0.778	0.190	0.139	0.162
2		300	0.867	0.742	0.769	0.195	0.141	0.107
3		400	0.771	0.846	0.735	0.212	0.160	0.094
4	0.3	200	0.937	0.894	0.791	0.285	0.239	0.120
5		300	0.980	0.941	0.919	0.291	0.234	0.193
6		400	0.987	0.899	0.858	0.275	0.219	0.170
Added hydrated lime (g)			0.825	0.990	1.155	0.825	0.990	1.155

* solutions of 500 g containing either As(III) or As(V) of 1.00 mg/L were reacted.

Fig. 2. Arsenic concentration variations of reacted solutions in various experimental conditions of the preliminary test such as amounts of added hydrated lime, CO₂ injection rate, and stirring speed. Numerical numbers in the legend denote stirring speeds (rpm).

조건 보다 0.1 L/min 주입한 조건에서 비소농도가 낮게 측정되어 CO₂ 주입량에 따른 영향이 더욱 큰 것으로 나타났다. As(V)의 경우 모든 조건에서 70% 이상 제거되어 As(III)보다 월등하게 높은 제거 효율을 보였으며, 소석회를 1.155 g 투입한 조건에서 최대 90.6%까지 제거되었다. As(V) 또한 As(III)처럼 교반속도에 의한 영향보다는 CO₂ 주입량의 영향이 더욱 큰 것으로 나타났다

Fig. 3. pH variations of reacted solutions in various experimental conditions of the preliminary test such as amounts of added hydrated lime, CO₂ injection rate, and stirring speed. Numerical numbers in the legend denote CO₂ injection rates (L/min) and stirring speeds (rpm) in order.

데, 이는 As(III), As(V) 모두 Ca(OH)₂와 CO₂의 반응이 종료된 이후에도 CO₂가 계속 주입되면서 물에 용해된 CO₂가 H₂CO₃로 전환되고 H₂CO₃가 해리되면서 HCO₃⁻와 H⁺를 발생하기 때문에 CO₂ 주입량에 따라서 pH에 큰 영향을 끼치기 때문인 것으로 추정된다(Ahn *et al.*, 2011). 1분 간격으로 pH를 측정된 결과(Fig. 3) CO₂ 주입량이 0.3 L/min인 경우가 0.1 L/min 보다 앞에 서술된 바와 같이 H⁺의 발생량이 더 많기 때문에 조금 더 급격히 낮아지는 경향을 나타냈으며, 전체적으로 반응시간 10분 이후부터는 일정한 값을 유지하였다.

2차 실험

1차 실험 결과 교반속도는 비소농도 저감에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 나타났으며, CO₂ 주입량과 소석회 투입량이 비소농도에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 2차 실험에서는 1차 실험 결과를 바탕으로 CO₂ 주입량 0.1 L/min, 교반속도 300 rpm를 최적의 조건으로 선정하여 실험을 실시하였다. 소석회의 투입량은 As(III)의 경우 1차 실험량의 두 배인 1.65 g, 1.815 g, 1.98 g을 투입하였고, As(V)의 경우 1차 실험량에 0.165 g씩 증가시킨 1.32 g, 1.485 g, 1.65 g을 투입하였다. 초기 비소농도는 1차 실험과 같은 1 mg/L로 설정하였고, 1분 간격으로 반응과정의 pH, Eh를 측정하였으며, 상온·상압에서 20분간 반응시켰다. 추가적으로 1차 실험의 pH 변화에서 반응시간 약 10분을 기준으로 10분 이후에 pH 값이 일정하게 유지되었기 때문에 반응시간 10분과 20분에서의 용액을 취하여 비소농도를 분석하였고 반응 종료 후 고체를 분리하여 XRD, SEM-EDS 분석을 실시하였다. 2차 실험에서는 신뢰도를 높이기 위하여 반복실험을 실시하였으며, 반복실험의 평균값을 이용하였다.

비소농도 및 pH, Eh 분석

2차 실험의 비소농도를 분석한 결과(Table 2, Fig. 4) As(III)의 경우 1차 실험에서 보다 두 배의 소석회를 투입하였음에도 불구하고 비소 농도에서는 큰 차이를 보이지 않았고 소석회를 1.98 g 투입했을 때 반응시간 10분에서 최대 38.7%의 제거율을 보였다. 1차 실험에서 최대 90.6%의 제거율을 나타냈던 As(V)는 2차 실험결과 소석회를 1.65 g 투입했을 때 반응시간 10분에서 최대 95.1%의 비소 제거율을 보였다. As(III), As(V) 모두 반응시간 10분일 때의 비소농도가 20분에서의 비소농도보다 약 0.01 mg/L 정도 낮게 측정되었으며, As(V)의 경우 2차 실험조건 모두 국내 수질오염물질의 배출허용기준(Korean Ministry of Environment, 2012)을 만족하는 0.05 mg/L 이하의 농도를 나타냈다. 이는 1차 실험결과

Table 2. Arsenic concentrations (mg/L) of the carbonated solutions* with various experimental conditions of the follow-up test

No	CO ₂ injection rate (L/min)	Stirring speed (rpm)	Reaction Time (min)	As(III)			As(V)		
				A	B	C	D	E	F
0	0.1	300		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
1			10	0.760	0.741	0.613	0.046	0.045	0.038
2			20	0.805	0.777	0.742	0.059	0.056	0.049
Added hydrated lime (g)				1.650	1.815	1.980	1.320	1.485	1.650

* solutions of 500 g containing either As(III) or As(V) of 1.00 mg/L were reacted.

Fig. 4. Arsenic concentration variations of reacted solutions in various experimental conditions of the follow-up test such as amounts of added hydrated lime, CO₂ injection rate, and stirring speed. Numerical numbers in the legend denote reaction times (min).

에서 서술한 바와 같이 CO₂가 용액에 포화됨에 따라 pH가 하락하면서 비소가 재용출되어 반응시간 10분일때의 비소농도가 더욱 낮게 측정된 것으로 판단된다.

2차 실험의 pH 측정결과(Fig. 5) 소석회 투입량이 많은 As(III)가 As(V)보다 높은 pH를 나타냈으며, 11 이상의 영역에서 지속되는 시간이 더 길게 나타났다. 2차 실험결과에서도 1차 실험결과에서처럼 반응시간 10분을 기준으로 10분 이후에 일정한 값으로 안정화되는 경향을 나타냈다. 최종 용액의 pH는 6~6.5 범위로 유지되었기 때문에 기존의 중화처리법의 문제점이었던 배출수의 높은 pH 문제를 해결할 수 있을 것으로 예상되며, 수질 오염물질의 배출허용기준에 따른 pH 범위 5.8~8.9 (Korean Ministry of Environment, 2012)를 만족하는 것으로 나타났다.

탄산화법에 의한 비소 제거 실험의 산화-환원 환경을 분석하기 위해 실시한 Eh 측정 결과(Fig. 6), Eh 그래프

Fig. 5. pH variations of reacted solutions in various experimental conditions of the follow-up test such as amounts of added hydrated lime, CO₂ injection rate, and stirring speed. Numerical numbers in the legend denote added hydrated limes (g).

Fig. 6. Eh variations of reacted solutions in various experimental conditions of the follow-up test such as amounts of added hydrated lime, CO₂ injection rate, and stirring speed. Numerical numbers in the legend denote reaction times (min).

는 pH와 유사한 변화양상을 나타냈다. 반응과정에서의

Fig. 7. XRD patterns of reaction precipitates. Ca: calcite

Eh는 최초 -330 mV에서 거의 일정하게 유지되다가 반응시간 5분 이후에 급격하게 하락하여 반응시간 10분 이후에는 (+)영역으로 전환되었으며, 50 이하의 일정한 값으로 유지 되었다.

XRD 분석

탄산화 반응에 따라 생성된 탄산칼슘(CaCO_3)은 방해석(calcite, 육면체형), 아라곤나이트(aragonite, 침상, 주

상형), 바테라이트(vaterite, 구형, 타원형)의 세 가지 형태로 생성된다(Lyu *et al.*, 1998). 이렇게 생성된 탄산칼슘은 XRD, SEM을 통하여 확인할 수 있는데, 2차 실험에서 실시한 탄산화 반응 후에 분리된 고체를 이용하여 XRD(X'pert PRO MPD, PANalytical) 분석을 실시한 결과(Fig. 7) 6가지 조건 모두 동일한 형태의 XRD pattern을 나타냈으며, 소석회의 pattern과는 다르게 방해석이 주구성광물로 나타나 탄산화 반응에 의해 방해석이 형성되었음을 확인하였다. 그러나 비소를 함유한 함 비소광물은 관찰되지 않았는데, 이는 실험에 적용한 비소의 초기농도가 1 mg/L로 매우 낮은 광물상을 나타내기에는 매우 낮은 농도이기 때문인 것으로 추정된다.

SEM-EDS 분석

2차 실험의 반응 생성물에 대한 SEM(S-4300, Hitachi) 분석 결과(Fig. 8) XRD 분석결과에서 나타난 것처럼 육면체 형태의 방해석 결정이 관찰되었다. 이를 통해 탄산화법에 의해 실시된 비소 제거 실험에서 20분간의 짧은 반응시간으로도 완전한 형태의 탄산칼슘 결정이 형성될 수 있다는 것을 확인하였다. 그러나 생성된 결정의 성분을 분석하기 위해 실시한 EDS 분석에서는 1개 시료당 10회의 EDS 분석을 실시하였음에도 1.65 g의 소석회를

Fig. 8. SEM analysis of the reaction precipitates in the follow-up test of As(III) or As(V) containing solutions with various amounts of hydrated lime.

Fig. 9. SEM-EDS analysis of reaction precipitates in the follow-up test of As(V) containing solution with added hydrated lime of 1.65 g.

Table 3. SEM-EDS analysis of the reaction precipitates in the follow-up test of As(III) or As(V) containing solutions with various amounts of hydrated lime

Element (wt%)	As(III)			As(V)		
	C	52.14	40.60	38.15	37.22	36.80	32.70
	O	39.27	45.09	46.89	45.95	46.84	47.87
	Al	0.21	ND	0.22	0.22	0.17	0.27
	Ca	08.36	14.31	14.70	16.55	16.13	19.09
	As	0.02	ND	0.04	0.06	0.06	0.07
	Total	100	100	100	100	100	100
Added hydrated lime (g)		1.65	1.815	1.98	1.32	1.485	1.65

※ ND: Not Detected

주입한 As(V)(Fig. 9)를 제외한 나머지 시료에서는 비소가 발견되지 않았다. 이는 초기 비소의 농도가 매우 낮기 때문인 것으로 예상되어, Table 3의 사진과 같이 일정 영역의 스캐닝을 통한 비소 정량분석을 실시하였다. 분석결과(Table 3) As(III)의 경우 N.D~0.04%의 비소가 측정되었고, As(V)의 경우 0.06~0.07%의 비소가 측정되어 As(III)보다 높게 측정되었다. EDS 분석결과에서 Al 성분이 검출된 원인은 실험에 사용된 소석회에 미량으로 함유된(약 0.5%) Al_2O_3 에 의한 것으로 추정된다.

2차 실험의 결과를 종합적으로 고찰해 볼 때, As(III)의 경우 CO_2 가 주입됨에 따라 pH가 하락하여 H_3AsO_3 의 비극성으로 존재하기 때문에 생성된 방해석 표면에 흡착되지 못하여 제거되지 않은 것으로 판단되며, 기존의 연구사례와 같이 방해석에 의한 As(III)의 흡착 또는 공침은 미미한 것으로 나타났다(Só *et al.*, 2008; Yokoyama *et al.*, 2009). 반면 As(V)의 경우 pH가 낮아짐에 따라 AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_4^-$ 형태로 변화하여 극성을 나타내기 때문에 비극성을 나타내는 As(III)에 비해 생성된

방해석 표면 흡착이 더욱 용이하며, $Ca(OH)_2$ 로 과포화된 용액에서 용해된 Ca^{2+} 이온과 $CaHAsO_4$ 또는 $CaAsO_4^-$ 형태의 화합물을 형성하여 제거된 것으로 추정된다(Dutre *et al.*, 1999; Moon *et al.*, 2004; Yokoyama *et al.*, 2012).

결론

수계에 존재하는 비소를 제거하기 위한 방법으로 침강성 탄산칼슘제조법의 하나인 탄산화법을 이용하여 As(III), As(V)에 대한 제거실험을 실시하였다. 1차 실험을 통해 소석회 투입량, CO_2 주입량, 교반속도를 달리하여 가장 효율적인 조건을 선정하였고, 선정된 조건을 바탕으로 각각의 비소종이 기준치 이하로 제거될 수 있도록 2차 실험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 상온·상압에서 1 mg/L 농도의 As(III), As(V) 비소 용액 500 g에 소석회를 0.825 g~1.155 g로 투입하여

교반속도(200, 300, 400rpm)와 CO₂ 주입량(0.1 L/min, 0.3 L/min)을 달리하여 1차 실험을 실시한 결과, As(III)의 경우 최대 26.5% 저감되었고, As(V)의 경우 최대 90.6% 저감되었으며, 교반속도에 의한 영향보다는 CO₂ 주입량에 의한 영향을 많이 받는 것으로 나타났다. 1분 간격으로 측정된 pH는 초기부터 10분까지 급격하게 하락하다가 10분 이후부터 안정화되어 일정한 값을 유지하는 것으로 나타났다.

- 1차 실험결과를 바탕으로 CO₂ 주입량 0.1 L/min, 교반속도 300 rpm을 최적의 조건으로 선정하였고, 소석회 투입량을 증가시켜 2차 실험을 실시하였다. 반응시간 10분, 20분으로 나누어 비소농도를 측정하고 결과 As(III), As(V) 모두 10분에서의 농도가 20분에서의 농도보다 낮게 측정되었고, As(V)는 최대 95.1%, As(III)는 최대 38.7% 제거되었으며, As(V)는 반응시간 10분에서의 모든 조건이 배출기준(0.05 mg/L)을 만족하였다.
- 2차 실험에서 1분 간격으로 pH와 Eh를 측정하고 결과 1차 실험 결과와 유사하게 반응시간 10분까지 하락하다가 10분 이후로 안정화되는 형태를 보였으며, 최종 pH는 6.0~6.5 사이로 나타나 수질오염물질의 배출기준을 만족하는 것으로 나타났다. Eh는 환원환경(-)을 나타내다가 10분 이후부터는 산화환경(+)으로 전환되었다.
- 2차 실험 종료 후 분리된 반응생성물을 건조하여 XRD 분석을 실시한 결과 소석회(Ca(OH)₂)에서 주 구성광물로 나타났던 portlandite가 관찰되지 않고 방해석(calcite) peak가 나타났으며, 6개 시료 모두 동일한 peak를 나타내 탄산화법에 의해 방해석이 형성되었음을 확인하였다.
- 반응생성물의 결정형태 및 결정의 성분을 분석하기 위해 실시한 SEM 분석결과 6개 시료 모두 육면체 형태의 결정이 관찰되었고, EDS를 이용한 성분분석결과 방해석 결정임을 확인하였다. 비소농도가 매우 낮아 일정 영역을 지정하여 EDS 스캐닝을 통한 비소농도 분석을 실시한 결과 As(III)의 경우 N.D.~0.04%, As(V)의 경우 0.06~0.07%의 비소가 검출되었다.
- 탄산화법을 이용하여 용존 비소 제거실험을 실시한 결과 As(III)는 효율적이지 못한 것으로 나타났고, As(V)는 효율적으로 제거가 가능한 것으로 나타났다. 특히 중화처리의 문제점으로 지적되어왔던 배출수의 높은 pH 문제를 CO₂ 주입 및 탄산염광물 형성에 의해 해결할 수 있을 것으로 나타났으며, 소석회로 인한 스케일 현상도 초기 탄산염광물 형성 및 침전에 의해 상당부분 해결될 수 있을 것으로 판단된다. 또한 흡착

처리법에 비해 20분 내외의 상당히 짧은 처리시간과 추가적인 열과 압력의 공급이 없는 간단한 처리공정을 갖는 것이 탄산화법의 가장 큰 장점인 것으로 판단된다. 본 연구에서는 비교적 낮은 농도의 비소를 대상으로 연구를 진행하였으나, 고농도의 비소 및 다양한 성분이 공존하는 환경에서의 적용성 및 실용성 검증 등을 위한 추가 연구가 필요하며, 특히 CO₂의 소비를 최소화하고 연속형 반응시스템 등을 통한 CO₂ 재활용 방안이 요구된다.

참고문헌

- Ahn, H.S., Kim, J.S. and Lee, H.S., 2011, "A study on the fixed amount of CO₂ and the estimation of production of CaCO₃ on waste concrete powder by wet carbonation," *Journal of the Architectural Institute of Korea, Structure & Construction Section*, Vol. 27, No. 7, pp. 133-140.
- Ahn, J.S., Ko, K.S., Lee, J.S. and Kim, J.Y., 2005, "Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrences," *Economic and Environmental Geology*, Vol. 38, No. 5, pp. 547-561.
- Bang, S., Choe, E.Y. and Kim, K.W., 2005, "Treatment technologies for arsenic removal from ground water: review paper," *Economic and Environmental Geology*, Vol. 38, No. 5, pp. 599-606.
- Bang, S. and Meng, X.G., 2004, "A review of arsenic interactions with anions and iron hydroxides," *Environmental Engineering Research*, Vol. 9, No. 4, pp. 184-192.
- BGS and DPHE, 2001, *Arsenic Contamination of Groundwater in Bangladesh*, Vol. 1, British Geological Survey Technical Report WC/00/19.
- Demayo, A., 1985. "Elements in the Earth's Crust," In: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 66th Edition, Ed., CRC Press, Boca Raton, p.145.
- Driehaus, W., 2002, "Arsenic removal - experience with the GEH process in Germany," *Water Supply*, Vol. 2, No. 2, pp. 275-280.
- Dutre, V. and Vandecasteele, C., 1995, "Solidification/stabilization of arsenic-containing waste: leach tests and behavior of arsenic in the leachate," *Waste Manage.*, Vol. 15, No. 1, pp. 55-62.
- Dutre, V., Vandecasteele, C. and Opdenakker, S., 1999, "Oxidation of arsenic bearing fly ash as pretreatment before solidification," *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 68, Issue. 3, pp. 205-215.
- Ha, H., Park, S.S. and Lee, H.C., 1992, "Studies on the preparation of precipitated calcium carbonate(I): Formation and transformation of amorphous calcium carbonate,"

- Journal of Korean Industry & Engineering Chemistry*, Vol. 3, No. 3, pp. 522-526.
- Han, H.J., Lee, J.U. and Chon, H.T., 2011, "Comparison of bioleaching of heavy metals and arsenic from contaminated soil in the vicinity of a refinery using sulfur-oxidizing and iron-oxidizing bacteria," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 48, No. 6, pp. 713-722.
- Juvekar, V.A. and Sharma, M.M., 1973, "Absorption of CO₂ in a suspension of lime," *Chemical Engineering Science*, Vol. 28, pp. 825-837.
- Kim, H.C., Lee, J.U., Roh, Y. and Shim, Y.S., 2011a, "Column experiments on removal of dissolved arsenic using microorganism and nano-sized Pd-akaganeite particles," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 48, No. 5, pp. 613-622.
- Kim, S.O., Lee, W.C., Jeong, H.S. and Cho, H.G., 2009, "Adsorption of arsenic on goethite," *Journal of Mineralogical Society of Korea*, Vol. 22, No. 3, pp. 177-189.
- Kim, Y.S., Chon, H.T. and Lee, J.U., 2011b, "Bioleaching of heavy metals and arsenic in contaminated soil by microbiological sulfur oxidation," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 48, No. 3, pp. 294-308.
- Ko, I.W., Lee, S.W., Kim, J.Y., Kim, K.W., Lee, J.S., Chon, H.T. and Jung, M.C., 2003, "Potential impact of arsenic and heavy metals in the vicinity of the closed Au-Ag mining areas and its remediation priority," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 40, No. 5, pp. 367-378.
- Ko, M.S., Kim, J.Y., Bang, S.B., Lee, J.S., Ko, J.I. and Kim, K.W., 2010, "An investigation of arsenic stabilization in contaminated soil in the vicinity of abandoned mine using various soil additives," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 47, No. 6, pp. 834-843.
- Korean Ministry of Environment, 2005, Exposure assessment of arsenic in drinking water and its non-cancer risk assessment.
- Korean Ministry of Environment, 2011, Regulations governing water standards and inspection.
- Korean Ministry of Environment, 2012, Enforcement regulations in water quality and ecosystem conservation.
- Lee, C.G., Chon, H.T. and Jung, M.C., 2000, "Arsenic and heavy metal contamination and their seasonal variation in the paddy field around the Daduk Au-Pb-Zn mine in Korea," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 37, No. 1, pp. 53-66.
- Lee, H.C., Min, K.W. and Lee, W.S., 2012, "A fundamental study on stabilization and CO₂ fixation of mine tailings using mineral carbonation," *Journal of the Korean Society for Geosystem Engineering*, Vol. 49, No. 1, pp. 26-36.
- Lee, S.B., Cui, M.C., Jang, M., Moon, D.H., Cho, Y.C. and Khim, J.H., 2011, "A Study of kinetics and adsorption characteristics for removal of arsenate by using coal mine drainage sludge in aqueous phase," *Journal of the Environmental Sciences*, Vol. 20, No. 2, pp. 241-249.
- Lee, S.H., 2011, Reactions between As and Fe under the anoxic conditions, Ph.D Thesis, Hanyang University, Seoul, 24p.
- Lyu, S.G., Ryu, S. and Sur, G.S., 1998, "Quantitative analysis of calcium carbonate polymorphs by X-ray diffraction," *Korean Chemical Engineering Research*, Vol. 36, No. 4, pp. 543-547.
- Moon, D.H., Dermatas, D. and Menounou, N., 2004, "Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils," *Science of Total Environment*, Vol. 330, Issue. 1-3, pp. 171-185.
- Morin, G. and Calas, G., 2006, "Arsenic in soils, mine tailings, and former industrial sites," *Elements*, Vol. 2, pp. 97-101.
- National Lime Association, 2007, *Lime Terminology, Standards & Properties*.
- Oh, C.T., Rhee, S.S., Toshifumi, I., Kon, H.J., Lee, W.T. and Park, J.B., 2010, "Sorption characteristics of arsenic on furnace slag by adsorption isotherm and kinetic sorption experiments," *Journal of the Korean Geotechnical Society*, Vol. 26, No. 9, pp. 37-45.
- Park, S.S., Kim, J.H. and Lee, H.C., 1995, "Study on the preparation of calcium carbonate from the waste solution of industry," *Journal of Korea Solid Wastes Engineering Society*, Vol. 12, No. 2, pp. 199-206.
- Shin, D.W., 1984, "Status and prospects of the inorganic industry: lime-limestone industry," *Chemical Industry and Technology*, Vol. 2, No. 1, pp. 40-48.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002, "A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters," *Applied Geochemistry*, Vol. 17, No. 5, pp. 517-568.
- Só H. U., Postma D., Jakobsen R. and Larsen F., 2008, "Sorption and desorption of arsenate and arsenite on calcite," *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 72, No. 24, pp. 5871-5884.
- Wang, J.P., Qi, L., Moore, M.R. and Ng, J.C., 2002, "A review of animal models for the study of arsenic carcinogenesis," *Toxicology Letters*, Vol. 133, No. 1, pp. 17-31.
- Yan, X.P., Kerrich, R. and Hendry, M.J., 2000, "Distribution

of arsenic(III), arsenic(V) and total inorganic arsenic in porewaters from a thick till and clay-rich aquitard sequence,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 64, No. 15, pp. 2637-2648.

Yokoyama, Y., Mitsunobu, S., Tanaka, K. and Takahashi, Y., 2009, “A study on the coprecipitation of arsenite and arsenate into calcite coupled with the determination of

oxidation states of arsenic both in calcite and water,” *Chemistry Letters*, Vol. 38, No. 3, pp. 910-911.

Yokoyama, Y., Tanaka, K. and Takahashi, Y., 2012, “Differences in the immobilization of arsenite and arsenate by calcite,” *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 91, pp. 202-219.

이 현 철

현재 강원대학교 에너지·자원공학과 박사과정
(本學會誌 第49卷 第6号 参照)

서 의 영

현재 강원대학교 에너지·자원공학과 박사과정
(本學會誌 第49卷 第6号 参照)

민 경 원

현재 강원대학교 공과대학 에너지·자원공학과 교수
(本學會誌 第49卷 第6号 参照)