Journal of Environmental Science International
34(10); 575~585; October 2025

pISSN: 1225-4517 eISSN: 2287-3503
https://doi.org/10.5322/JESI.2025.34.10.575

ORIGINAL ARTICLE

S-CMDS를 활용한 비소 오염수 처리 및 흡착메커니즘 평가

김정은 · 지원현[1)*]
환경기술정책연구원(NeLab), [1)]호서대학교 일반대학원 에너지기후환경융합기술학과

Evaluation of Arsenic-Contaminated Water Treatment and Adsorption Mechanism Using S-CMDS

Jung-Eun Kim, Won-Hyun Ji [1)*]
National Environment Lab. (NeLab), Seoul 02841, Korea
[1)]Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, Asan 31499, Korea

Abstract

In this study, the feasibility of utilizing waste sludge generated from an S-water purification facility that treats coal mine wastewater contaminated with Fe and Mn as an adsorbent for arsenic removal from contaminated water and the arsenic adsorption mechanism were evaluated. The physical, chemical, and structural characteristics of S-CMDS (coal mine drainage sludge) were analyzed, revealing a mesoporous structure and a large specific surface area of 242 m^2/g. The particle surface exhibited a positive charge, with a point of zero charge (pH_{zpc}) of 8.78. The total Fe content was measured as 3.175 g/kg, and SEM-EDS analysis confirmed a high Fe to O ratio. XRD analysis revealed the presence of peaks of magnesium-bearing calcite, but no peaks of iron-hydroxide minerals were observed, indicating that S-CMDS consists of amorphous iron hydroxide. Dynamic adsorption experiments demonstrated that the pseudo-second-order kinetic model accurately described the adsorption behavior, with equilibrium adsorption capacities (q_e) for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) of 5.204 mg/g and 5.271 mg/g, respectively, at pH 3. However, the q_e values decreased significantly at pH values above pH 9, confirming the strong influence of pH on the adsorption performance. The calculated adsorption bond energies for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) were 10.907 kJ/mol and 12.671 kJ/mol, respectively, suggesting that ion exchange is the dominant adsorption mechanism. Furthermore, analysis using the intraparticle diffusion model indicated that intraparticle diffusion is the rate-limiting step in the arsenic adsorption process. Based on these results, S-CMDS demonstrates strong potential as an effective adsorbent for the removal of anionic arsenic and is expected to serve as an eco-friendly and efficient material for the treatment of arsenic-contaminated water.

Key words : CMDS (Coal mine drainage sludge), Pseudo second order kinetic modle, Adsorption mechanism, Dubinin-Radushkevich isotherm model, Intra-particle diffusion model

1. 서 론

여러 종류의 광물에 포함되어 있는 비소는 금속과 비금속 성질을 동시에 갖고 있는 준금속 원소이다. 비소는 유기비소와 무기비소로 분류할 수 있으며, 이러한 비소의 오염발생원은 자연적 발생원과 인위적 발생원으로 구분할 수 있다.

Received 25 July, 2025; **Revised** 4 September, 2025;
Accepted 5 October, 2025
***Corresponding author** : Won-Hyun Ji, Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University, Asan 31499, Korea
Phone : +82-41-540-9664
E-mail : greenidea@hoseo.edu

본 논문은 2023년도 호서대학교의 박사 학위논문의 축약본(일부)입니다.

자연적 오염원인은 주로 함비소 황화광물인 황철석(FeS_2), 유비철석(FeAsS)과 광물로부터 많이 발견되며(Ahn et al., 2005; Kim, 2005), 지질학적으로 지하수의 As 오염과 관계가 깊다(Kim, 2005). 자연환경 지하수에서는 유기비소인 Monomethylarsonate, Dimethylarsinate 뿐 아니라 As(V), As(Ⅲ)의 무기비소가 공존할 수 있으며, 주로 무기비소로 이루어져 있다(Cullen and Reimer, 1989; Xu et al., 1991; Jackson and Mille, 2000). 인위적인 원인으로는 농업활동으로 인한 비료, 살충제 사용과 제련소 등의 산업활동에 따른 침출수, 광산활동에 의한 침출수 등의 영향으로 발생한다(Charlet et al., 2001; Cappuyns et al., 2002). 발암물질로 알려져 있는 비소의 축적은 주로 비소로 오염된 식수 및 식품의 섭취에 의해 발생되고, As(Ⅲ)의 독성은 As(V)보다 25배~60배 크고 유기비소에 비해 수백배 더 크다(Na et al., 2011).

현재 비소 오염수의 처리방법으로는 물리·화학적 처리기술인 응집·침전처리, 이온교환법, 멤브레인처리법, 흡착 등의 기술이 있다(Mondal et al., 2006; Singh et al., 2015; Sarkar and Paul, 2016). 이러한 기술은 수질의 pH, 산화·환원조건, 비소의 형태(As(Ⅲ), As(V)) 및 농도 등에 따라 선택되어지고, 적용 방식에 따라 효율이 달라진다.

이 중 흡착기술은 pH변화에 강하며, 다양한 수질 조건에서도 안정적인 성능을 발휘할 뿐 아니라 설치 및 운영 비용이 낮아 경제적이어서 실제 수처리에 많이 사용하는 기술이다(Shin et al., 2024).

흡착 과정은 3단계로 구분되어지며, 3단계인 내부흡착단계는 매우 빠르며, 전체 흡착 공정의 속도를 제어하는데 영향을 미치는 단계는 속도가 느린 1단계 외부확산과 2단계 내부확산이다(Dutta et al., 2021).

흡착 메커니즘은 흡착질이 흡착제 표면 가까이 일시적으로 잡혀있는 상태로 반데르발스 흡착이라고도 불리우는 물리적 흡착(Physical adsorption)과 흡착제와 흡착질간에 전자의 이동이 일어나 그 결과 화학적 화합물이 형성되는 화학적 흡착(Chemical adsorption)으로 구분된다(Haidong et al., 2020).

비소 제거를 위해 상용화된 흡착제로는 Alumnia Based Adsorbent, 활성알루미나(Activated Alumina), 과립철수산화물(Granular Ferric Hydroxide), 과립이산화티타늄(Granular Titanium Dioxide), Zero Volent Iron, 산화철이 담지된 제올라이트, 철코팅모래(Iron coated sand) 등이 있다(Bang et al., 2005; Kim, 2005). 이와같은 상용화되는 산화철은 큰 비표면적 또는 작은 나노입자들로 이루어져 좋은 흡착능, 빠른 흡착속도를 보이지만, 제조과정에서 다소 고비용이 소요되며, 재생 및 재사용성이 낮아 운영측면에서 경제적 부담이라는 한계가 존재한다. 반면 높은 pH와 많은 Al 및 Fe 산화물을 가진 광산배수 처리시설에서 배출되는 슬러지가 흡착제로 활용될 수 있다(MIRECO, 2022). 이러한 폐기물인 광산배수슬러지는 비교적 높은 pHzpc, 높은 Al, Fe 함량, 넓은 비표면적의 특성을 갖고 있어 흡착제로 재활용 할 경우 친환경적이며 경제적인 측면에서 상용화되는 산화철에 비해 장점을 지닌다.

이에 본 연구에서는 S시설에서 발생한 석탄광산배수 슬러지(S-CMDS)를 흡착제로 활용하여 오염수에서의 As(Ⅲ), As(V)를 효과적으로 제거할 수 있는 가능성을 평가하고자 한다. 이를 위해 S-CMDS의 구조적, 물리·화학적 특성을 분석하고, 흡착성능 및 동적 흡착실험을 통하여 비소제거 가능성을 검토하였다. 또한 흡착메커니즘을 규명하기위해 Dubinin-Radushkevich 모델을 적용하였다. 이러한 연구를 통해 산업폐기물로 매립처리되는 S-CMDS의 자원화 가능성을 제시하고, 환경오염저감 및 자원 재활용 방안을 모색하고자 한다.

2. 재료 및 방법

2.1. 재료

본 연구에서 흡착제로 사용한 슬러지(S-CMDS)는 S 수질정화시설에서 화학약품 사용없이 물리적 처리공정만으로 수질을 정화하고 발생된 슬러지로서 탈수 후 암롤박스에 적치된 곳에서 채취하였다. 채취한 S-CMDS는 자연건조 후 10 mesh (2 mm) 표준체로 체거름 한 후 흡착제로 사용하였다. 흡착질로 사용한 비소오염수 - As(Ⅲ), As(V)용액은 98% 이상의 Sodium arsenite ($NaAsO_2$), Sodium arsenate dibasic heptadhydrate ($Na_2HAsO_4·7H_2O$)를 사용하여 조제 후 ICP-OES로 As 농도를 측정하여 사용하였다. 또한 As용액의 pH 조절은 0.1N HCl용액과 0.1N NaOH 용액을 사용하였다.

2.2. S-CMDS의 물리·화학적, 구조적 특성 분석 방법

BET 분석기(3Flex, micromericitics)를 사용하여 S-CMDS의 비표면적 및 기공크기를 측정하였다. 또한

S-CMDS의 표면전하의 특성을 평가하기 위한 영전하점(pH_{zpc}) 및 입도 크기와 분포를 측정하기 위해 입도분석기(ELSZ-2000, Otsuka)를 사용하여 수행하였다. 기존 선행 연구(Kim and Ji, 2023)에서 S-CMDS의 구조적 특성을 알기 위해 XRD (X-ray diffiractometer, X'Pert PRO, Malvern Panalytical) 분석과 표면 형태 및 원소 조성 성분 등을 알아 보기 위해 SEM-EDS (Supra40, Carl Zeiss)분석을 수행하였다. 슬러지 내 금속류 분석으로는 토양오염물질로 지정된 금속류 8종(As, Cd, Cu, Pb, Zn, Ni, Hg, Cr^{6+})과 광산배수의 주 오염원이고, 흡착특성에도 영향을 미치는 Fe, Al, Mn의 농도를 토양오염공정시험기준(NIER, 2023)에 따라 왕수(질산:염산=1:3)로 전처리 후 ICP-OES (model 8300, Perkin-Elmer Inc.)로 분석하였다. 또한 슬러지에 포함된 금속류가 수중에 용출가능성을 확인하기 위해 국내 폐기물공정시험기준(NIER, 2021)에 따른 용출시험방법(KSLT)과 EPA METHOD 1311에 따른 TCLP를 수행하였다(Kim and Ji, 2023).

2.3. 회분식 흡착 실험 방법

pH변화에 따른 동적흡착실험을 위해 As(Ⅲ)와 As(V) 용액의 농도는 각각 10 mg/L로, 이때 용액의 pH는 3, 5, 7, 9, 11로 조절하여 조제하였다. 이때 pH 조정은 설정 pH값과 ± 0.15범위 안으로 조정하였다. 이때 흡착실험은 20℃에서 48시간 동안 교반하고 일정 시간간격으로 시료를 채취하였다.

흡착 메커니즘을 위한 D-R 모델 흡착실험은 As(Ⅲ)와 As(V) 용액을 각각 1, 5, 10, 30, 50, 100, 200 mg/L(이때 pH 7 ± 0.1)로 조제하여 48시간 교반하여 흡착실험을 진행하였다.

또한 흡착공정을 알기 위한 내부확산모델에 의한 실험방법은 As(Ⅲ)와 As(V) 용액을 각각 10 mg/L와 30 mg/L(이때 pH 7 ± 0.1)로 조제하여 20℃에서 24시간 교반하여 수행하였고 시료를 일정시간 간격으로 채취하여 As 농도를 측정하였다.

본 연구의 흡착실험에 사용된 흡착제와 흡착질의 고액비는 1:500으로 고정하여 수평진탕기에서 200 rpm으로 교반하여 수행하였다. 그리고 흡착질로 제조된 초기 As(Ⅲ)와 As(V) 용액의 농도와 흡착실험 후 채취된 시료는 원심분리기로 상등액을 분리 후 상등액을 0.45 ㎛ 필터로 여과 후 여액을 ICP-OES를 이용하여 As농도를 측정하였다.

2.3.1. 동적흡착실험

흡착제와 흡착질간의 반응을 속도론적으로 살펴보기 위하여 유사 1차 반응속도 모델(pseudo first order)과 유사 2차 반응속도 모델(pseudo second order)을 사용하며, 일반적으로 중금속 흡착을 설명할 때에는 유사 2차 반응속도 모델(pseudo second order)을 사용한다(Ho and Mckay, 1999).

유사 2차 반응속도(pseudo second order) 모델의 기본식은 다음 (1)과 같으며, 이를 적분하여 선형화식으로 표현하면 (2)와 같다.

$$\frac{dq_t}{d_t} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \cdots\cdots (1)$$

$$\frac{t}{q_e} = \frac{1}{k_2\ q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \cdots\cdots (2)$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad \cdots\cdots (3)$$

여기서,

q_t : 시간 t에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)

q_e : 평형상태에서 흡착제 단위질량당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)

t : 반응시간(h)

k_2 : 유사2차 반응속도상수(g/mg·h)

h : 초기 흡착속도(mg/g·min)

2.3.2. 흡착메커니즘 실험

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식(D-R 모델)은 흡착에너지를 기반으로 물리적·화학적·이온교환 흡착을 구분할 수 있으며, 흡착에너지의 불균일도와 흡착제의 기공 특성을 추론하는데 적합하다. D-R 모델식은 다음 (4), (5)와 같다.

$$q_e = q_{\max} \exp(-\beta \epsilon^2) \quad \cdots\cdots (4)$$

$$\ln q_e = \ln q_{\max} - \beta \epsilon^2$$

$$\epsilon = RT \ln(1 + \frac{1}{C_e}) \quad \cdots\cdots (5)$$

Table 1. Comparison of BET surface area , total pore volume, and pore size

	Material	BET (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Pore size (Å)
this work	S-CMDS	242.47	0.183	30.12
Kim et al.,(2011)	ZVI	1.03	0.003	101.3
	GFO	54.7	0.17	125.4
	AMD sludge	177.9	0.25	53.1
Kuma et al.,(2020)	GFH	222.00	0.28	51.2
Kim et al.,(2019)	STR-FeO	141.76	0.0952	26.8
	Geothite	5.78	0.0214	148.6
Lee et al.,(2009)	Geothite	20	-	-
	Ferrihydrite	247.4	-	-
	ZVI	36.5	-	-

여기서,
q_{max} : 최대흡착량(mol/g)
β : 흡착질 1몰당 평균 흡착 자유에너지(mol^2/J^2)
ε : Potential 에너지
R : 기체상수(8.314 J/mol·K)
T : 절대온도(K)

흡착에너지(E)는 다음 식으로 계산할 수 있다.

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \cdots\cdots (6)$$

여기서,
E : 흡착에너지(kJ/mol)

흡착이 일어날 때는 에너지가 소요되는데, 이때 소요되는 흡착결합에너지(E) 값을 통해 흡착메커니즘을 판단할 수 있다.

E값이 8 kJ/mol보다 작으면 물리적 흡착, 8 kJ/mol ~ 16 kJ/mol이면 이온교환흡착, 16 kJ/mol보다 크면 화학적 흡착으로 설명할 수 있다(Namasivayam and Sangeetha, 2006).

내부확산모델(Intra-particle diffusion model)은 흡착질이 흡착제로 이동하여 흡착하는 과정에서의 확산 메커니즘을 설명해 주는 것으로 전체 흡착속도 중 속도 지배단계를 조사하기 위한 것이다.

$$q_t = K_{ID} \times t^{0.5} + C \quad \cdots\cdots (7)$$

여기서,
K_{ID} : 입자 내 확산속도상수($mg/g{\cdot}min^{0.5}$)
C : 상수(mg/L)

3. 결과 및 고찰

3.1. S-CMDS의 물리·화학적, 구조적 특성 분석결과

S-CMDS의 입도분석결과 d=10(%)일 때 2.40 ㎛, d=50(%)일 때 42.8 ㎛, d=90(%)일 때 954 ㎛로 넓은 입도분포를 갖고 있는 것으로 분석되었다. BET분석결과를 다른 선행연구와 비교하여 Table 1에 나타내었다. S-CMDS의 비표면적은 242 m^2/g으로 측정되어 앞서 연구된 다른 철산화물 및 흡착제로 상용화된 철산화물보다 크게 나타났으며(Kim et al., 2011; Kim et al., 2019; Lee et al., 2019; Kumar et al., 2020), 기공크기는 30.12 Å로 메조기공의 특성을 갖고 있다. 이전 선행 연구에 따르면 비표적과 기공부피는 클수록, 기공크기는 작을수록 흡착성능이 우수하다고 알려져 있다(Kam et al., 2018). 또한 Dabrowski(2001)에 따르면 메조기공의 표면에서는 단층 및 다층 흡착이 연속적으로 일어난다고 하였다. S-CMDS의 영전하점(pH_{zpc})과 pH 분석한 결과 각각 8.78과 5.88로 나타났다. 이와 같은 결과에 의하면 S-CMDS의 입자 표면은 양전하를 띠는 것으로 판단된다. 앞선 선행연구(Kim and Ji, 2023)에 따르면 S-CMDS의 XRD 분석 결과(Fig. 1), 마그네슘을 포함하는 방해석(Calcite)의 회절 peak가 관찰되었으며, Fig. 2에서 보여지듯이 SEM

Table 2. Metals concentration of the S-CMDS

Item	As	Cd	Cu	Pb	Zn	Ni
Conc.	4.00	3.91	3.6	6.8	1,157.2	55.6
Unit	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
Item	Hg	Cr^{6+}	Al	Fe	Mn	-
Conc.	N.D.	N.D.	45.08	317.5	3.473	
Unit	mg/kg	mg/kg	g/kg	g/kg	g/kg	

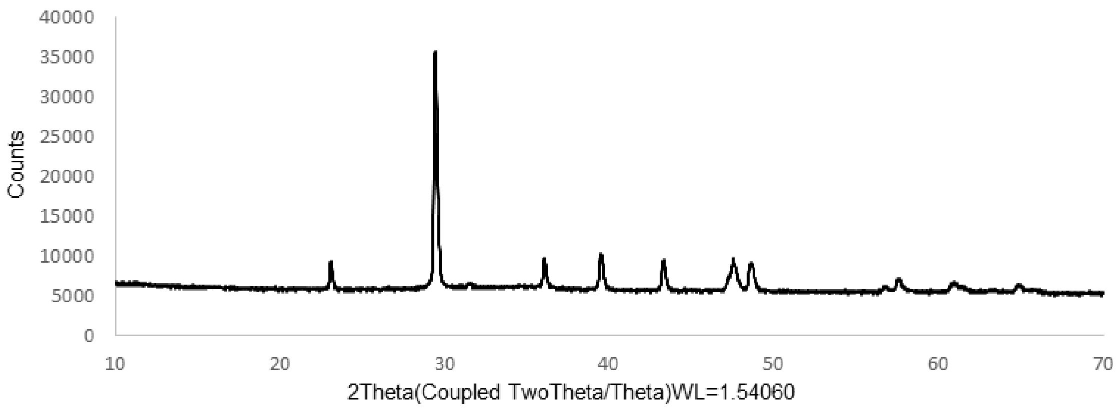


Fig. 1. XRD patterns of the adsorbent S-CMDS.

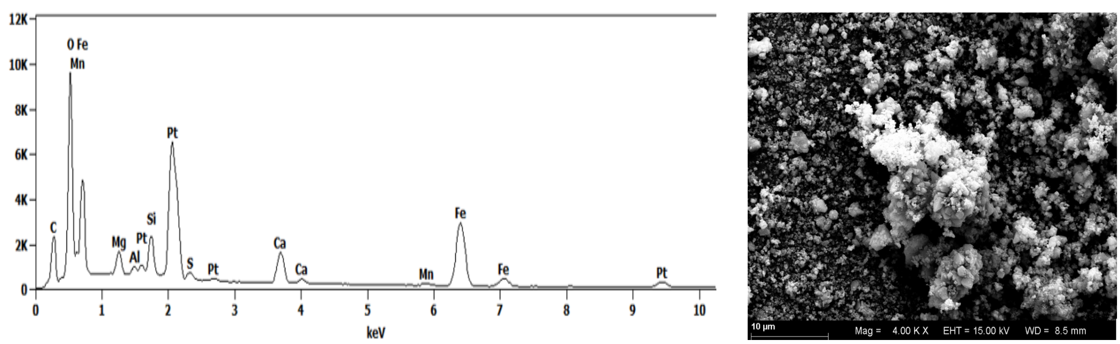
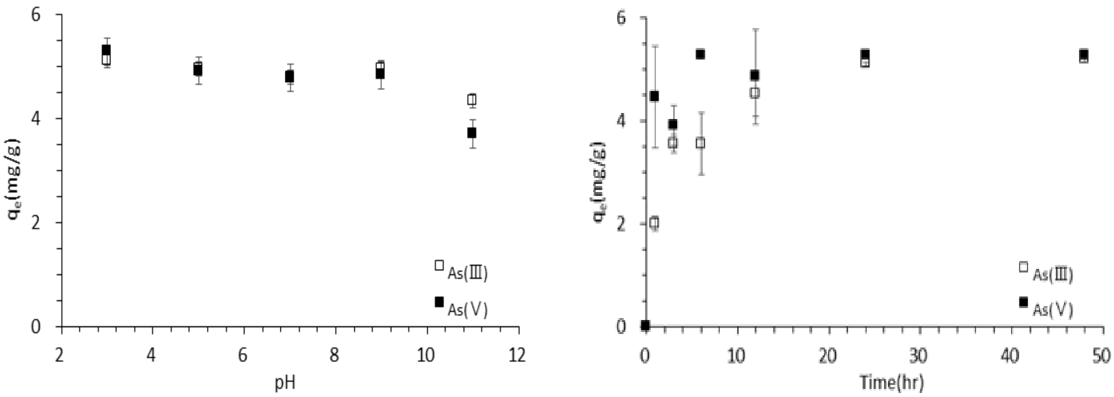


Fig. 2. SEM image and EDS spectrum of adsorbent S-CMDS.

이미지 분석 결과, 거칠고 불규칙한 표면 구조를 가지며, 다공성이 관찰되었다. EDS를 통한 표면구성원소 분석결과 무게 비중으로 보았을때 Fe 〉 O 〉 C 〉 Ca 〉 Si 〉 Mg 순으로 나타났으며, 토양오염물질로 지정된 8종의 금속 및 Fe, Al, Mn의 총함량 분석결과는 Table 2와 같으며, EDS 분석결과에서 나타난 것처럼 높은 Fe의 함량을 보였다. 따라서 XRD에서는 결정질의 방해석 peak만 보였지만, EDS에서 보여진 높은 Fe의 비율과 ICP-OES로 분석한 Fe의 총함량을 고려해보면 S-CMDS는 비결정질의 철수산화물 또는 철산화물을 포함하고 있음을 유추할 수 있다. 또한 선행연구(Kim and Ji, 2023)에 따르면 KSLT 및 TCLP용출 후 여액에 대하여 지하수 수질기준에서 제시하는 특정유해물질 16개 항목 분석결과 16개 항목에서 모두 정량한계 이



(a) (b)

Fig. 3. (a)Effect of pH on the dsorption capacity (q_e) of S-CMDS for As(Ⅲ) and As(Ⅴ). (b)Adsorption capacity (q_e) of S-CMDS for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) over time at pH3.

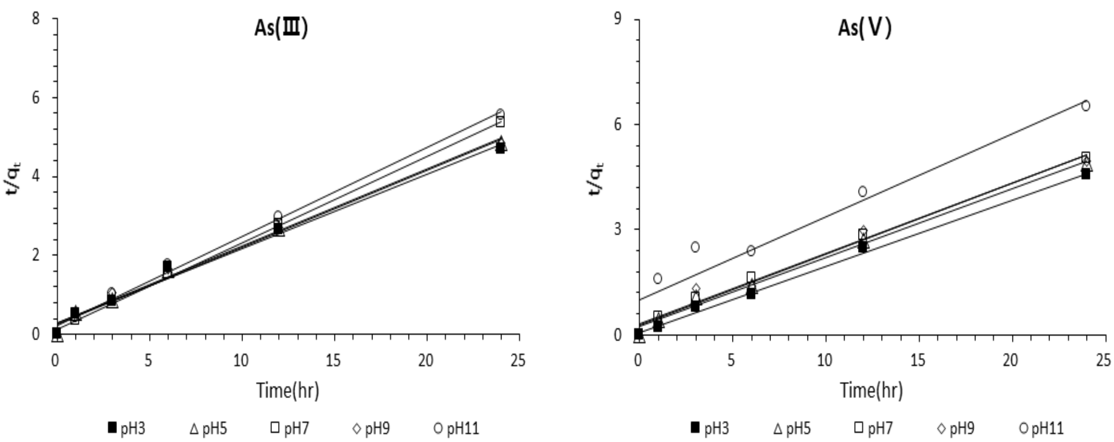


Fig. 4. Plot of t/qt versus time for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) adsorption by S-CMDS based on the Pseudo-second order kinetic model.

하의 농도인 불검출로 나타났다. 이와 같은 S-CMDS의 물리·화학적, 구조적 특성은 비소와 같은 음이온 흡착제로 사용이 가능할 것으로 판단된다.

3.2. 동적흡착실험 결과

pH 변화에 따른 비소의 평형흡착용량(q_e, mg/g)값을 Fig. 3(a)에 나타내었다. As(Ⅲ), As(Ⅴ)용액 모두 pH 3일 때 가장 큰 q_e값을 나타내었다. 이는 낮은 pH조건일 경우 비소는 산화철 광물인 Ferrihydrite와 공침되어 더 효율적으로 제거할 수 있다는 결과와도 유사하다 (Jeon et al., 2008). 그리고 pH 9 이상의 As(Ⅲ)와 As(Ⅴ)용액에서의 q_e (mg/g) 값이 현저히 감소하는 것이 관찰되었으며, 이는 pH가 흡착성능에 영향을 미친다는 것을 확인시켜준다. 또한 S-CMDS의 pH_{zpc}이 8.78 이라는 점과 관련이 있는 것으로 유추된다. pH가 8.78 이하일 경우, S-CMDS의 표면은 양전하를 띠게 되며, 액상에서 비소는 음전하($H_2AsO_4^-$, $HAsO_4^{2-}$, $H_2AsO_3^-$)의 형태를 띠기 때문에 흡착반응이 촉진된다.

Table 3. Pseudo second order kinetic parameters for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) adsorption by S-CMDS at various pH levels

		experiment	pseudo-second-order				
		q_e (mg/g)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	error (%)	k_2 (g/mg·hr)	h (mg/g·hr)	r^2
As(Ⅲ)	pH3	5.204	5.286	1.58	0.128	3.581	0.988
	pH5	5.060	5.141	1.62	0.142	3.747	0.992
	pH7	4.909	4.555	7.22	0.382	7.926	0.999
	pH9	5.053	5.145	1.81	0.126	3.338	0.989
	pH11	4.540	4.442	2.15	0.223	4.398	0.995
As(Ⅴ)	pH3	5.271	5.302	0.59	0.460	12.933	0.997
	pH5	4.984	5.066	1.64	0.169	4.333	0.992
	pH7	4.988	4.938	0.99	0.146	3.556	0.992
	pH9	5.070	4.982	1.74	0.132	3.286	0.976
	pH11	3.918	4.235	8.12	0.055	0.987	0.929

Table 4. Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm parameters for As(Ⅲ) and As(Ⅴ) adsorption on S-CMDS

Isotherm parameters	As(Ⅲ)	As(Ⅴ)
q_{max}(mg/g)	163.40	121.04
β(mol^2/J^2)	4.2E-09	3.1E-09
E(kJ/mol)	10.91	12.67
r^2	0.982	0.961

유사 2차 반응속도 모델(pseudo second order)에 적용한 그래프와 파라미터값을 Fig. 4와 Table 3에 나타내었다. 속도반응식을 선형회귀식으로 작성시 상관계수 R^2값이 1에 가까울수록 모델이 실험데이터를 잘 설명하며, 이는 흡착제와 흡착질간의 반응속도가 좋다고 판단할 수 있다(Hameed et al.,2008). 본 연구에서 유사 2차 반응속도 모델의 R^2값이 As(Ⅲ) 용액에서는 0.988~0.999, As(Ⅴ)용액에서는 0.929~0.997의 범위로 높은 적합도를 보였으며, 비소 흡착 반응 속도론을 예측하는데 적합함을 나타낸다. 속도식에 의해 계산된 q_{ecal} 값과 실험으로부터 구한 q_e값을 오차율(error, %)로 비교한 결과 As(Ⅲ)와 As(Ⅴ)용액에서 0.59% ~ 8.12%의 작은 오차범위를 보여 유사 2차 반응속도 모델의 신뢰도가 높고, 실험결과가 계산된 값과 일치함을 의미한다.

Fig. 3(b)는 q_e값이 가장 컸던 pH 3에서 시간에 따른 그래프이다. As(Ⅴ)의 경우 교반 6시간 이후에는 q_e값에 큰 변화가 없는 것으로 나타난 반면에 As(Ⅲ)의 경우에는 24시간까지 계속 q_e값이 증가하는 양상을 보여 흡착속도가 느린 것으로 판단된다. 이는 Table 4에 나타낸 As(Ⅴ)의 흡착반응속도(k_2) 및 초기흡착율(h)이 As(Ⅲ)보다 각각 3.59배, 3.61배 더 높은 것으로 나타난 결과와 유사한 경향을 보인다.

3.3. 흡착메커니즘 실험결과

Dubinin-Radushkevich 등온흡착식(D-R모델) 실험으로부터 얻어진 결과를 Table 4, Fig. 5에 나타내었다. 상관계수 R^2값은 1에 가깝게 나타났지만, 최대흡착량(q_{max})은 As(Ⅲ), As(Ⅴ)에 대해서 각각 163.40 mg/g, 121.04 mg/g으로 나타나 실제 평형실험으로부터 구한 q_e값과 상당한 차이를 보여주어 신뢰성을 갖기 어렵다. 이러한 문제점은 다른 연구에서도 보편적으로 나타났던 결과와 유사하다(Na et al., 2012). 흡착결합에너지(E, kJ/mol)값은 각각 10.91 kJ/mol, 12.67 kJ/mol로 나타나 S-CMDS에 의한 As(Ⅲ), As(Ⅴ)의 흡착메커니즘은 이온교환흡착이라고 판단된다.

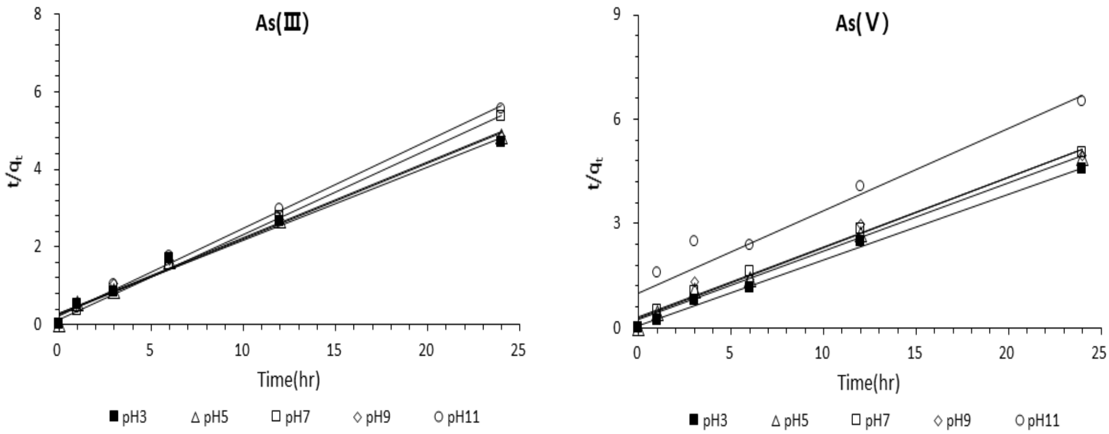


Fig. 5. Dubinin-Radushkevich (D-R) isotherm model fitting for As(Ⅲ) and As(V) adsorption by S-CMDS.

Table 5. Intra-particle diffusion model parameters for As(Ⅲ) and As(V) adsorption by S-CMDS

Conc. (mg/L)		First linear portion			Second linear portion		
		K_{ID}(mg/g·$t^{0.5}$)	C	r^2	K_{ID}(mg/g·$t^{0.5}$)	C	r^2
As(Ⅲ)	10	0.123	1.872	0.597	0.043	3.097	0.953
	30	0.576	0.449	0.983	0.192	4.993	0.954
As(V)	10	0.261	0.039	0.910	0.071	2.242	0.920
	30	0.506	0.799	0.917	0.172	3.546	0.885

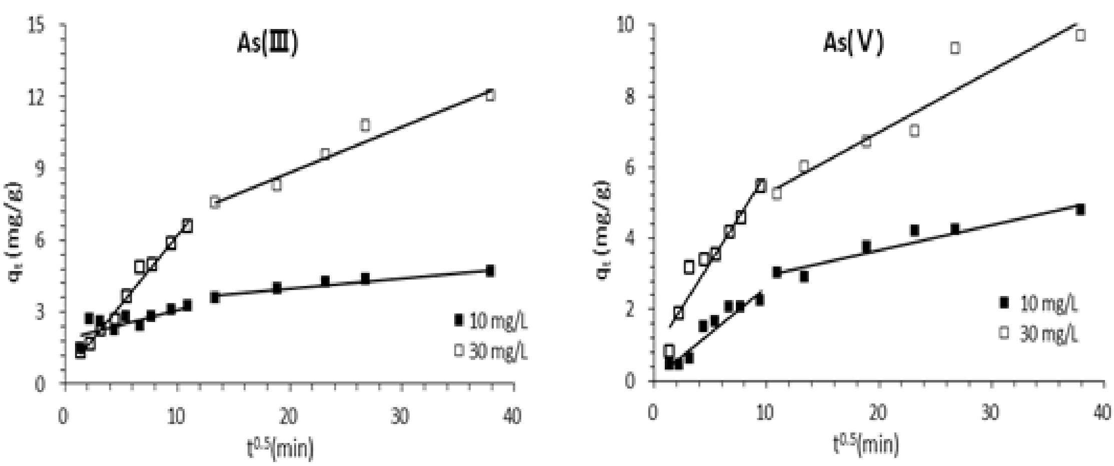


Fig. 6. Intra-particle diffusion plot for As(Ⅲ) and As(V) adsorption by S-CMDS.

내부확산모델(Intra-particle diffusion model) 실험으로부터 얻어진 결과를 정리하여 Table 5에, q_t와 $t^{0.5}$의 관계 그래프를 Fig. 6에 나타내었다. 각각 10 mg/ L, 30 mg/L 용액의 농도에서 모두 기울기가 다른 2개의 직선형을 보여주고 있다. 이러한 현상은 다른 연구결과에서도 볼 수 있다(Na et al., 2011; Kam et al., 2018; Lee, 2021). 입자내 확산 속도 상수인 K_{ID} 값 중 큰 K_{ID} 값을 나타내는 직선영역 부분의 흡착은 막확산 이동에 의해 흡착제의 표면에 흡착된 것을 의미한다. 기울기가 작은 두 번째 직선영역의 부분은 흡착질이 중간기공 및 미세기공으로의 확산에 의해 흡착이 일어난 것을 의미한다(Na et al., 2011; Lee, 2021). 본 연구결과에서는 입자 내 확산 속도 상수인 K_{ID} 값인 첫 번째 직선영역에서의 기울기(As(Ⅲ) - 0.123, 0.576 / As(V) - 0.261, 0.506)가 두 번째 직선영역의 기울기(As(Ⅲ) - 0.043, 0.192 / As(V) - 0.071, 0.172)보다 큰 값을 나타냈다. 따라서 As의 전체적인 흡착 속도에 있어 속도지배단계는 기울기가 작은 두 번째 직선영역인 입자 내 내부확산에 의한 것이라 판단할 수 있다. As의 초기농도가 높을수록 K_{ID} 값이 커지는데 이것은 CMDS의 기공을 통한 확산이 커지고 초기농도가 증가할수록 As의 운동이 활발해졌기 때문으로 해석된다(Lee et al., 2011). 또한 10 mg/L의 As(V)에서 첫 번째 직선영역의 기울기가 As(Ⅲ)의 기울기보다 크게 나타났다. 이는 시간당 흡착되는 흡착량이 더 많다는 것을 의미하며, 빠른 시간 내 흡착평형을 이룰수 있다는 것을 의미한다. 이전 연구에서도 입자 내 확산 속도 상수가 클수록 확산속도가 빨라져서 흡착평형에 도달하는 전체 반응시간도 짧아지는 것으로 보고되고 있다(Lee, 2021).

4. 결 론

본 연구에서는 S석탄광산배수시설에서 정화시 발생되는 S-CMDS를 비소 흡착제로서의 활용 가능성을 평가하고, 흡착메커니즘을 확인하였다. 본 연구결과와 결론을 요약하면 다음과 같다.

1. S-CMDS의 물리·화학적, 구조적 특성 결과는 다음과 같다.
   입도분석결과 d=10(%)일 때 2.40 ㎛, d=50(%)일 때 42.8 ㎛, d=90(%)일 때 954 ㎛로 넓은 입도분포를 갖고 있으며, 비표면적은 242 m^2/g, 기공크기는 30.12 Å로 메조기공임을 확인하였다. 영전하점(pH_{zpc}) 분석결과 8.78로 pH 5.88보다 높게 나타났다. 또한 ICP-OES로 Fe의 총함량을 분석한 결과 317.5 g/kg로 높은 농도를 갖고 있음을 확인하였다. XRD분석결과는 마그네슘을 포함하는 방해석의 결정 peak가 확인되었고, SEM-EDS 결과 거칠고 불규칙한 표면구조와 다공성을 갖고 있으며, Fe과 O가 주성분임을 확인할 수 있었다. 이와 같은 결과에 따르면, S-CMDS는 흡착에 유리한 넓은 비표면적 및 다공성의 메조기공을 갖고 있으며, 흡착제로 사용될 수 있는 비결정질의 수산화철 함유물질임이 확인되었다. 또한 S-CMDS의 입자표면은 양전하를 띠고 있으므로 As와 같은 음이온 물질을 흡착시 흡착제로 사용이 가능하다고 판단된다.

2. pH 변화에 따른 동적흡착실험결과 As의 평균흡착용량(q_e, mg/g)는 pH 3일 때 As(Ⅲ), As(V)용액에서 5.20 mg/g, 5.27 mg/g으로 가장 높은 값을 보였으며, pH 9 이상의 As(Ⅲ), As(V)용액에서 현저히 감소한는 것으로 나타남으로서 pH가 흡착에 영향을 미친다는 것을 확인하였다. 흡착메커니즘을 위한 실험결과 Dubinin-Radushkevich 식에 의해 계산된 흡착결합에너지는 As(Ⅲ), As(V)용액에서 각각 10.91 kJ/mol, 12.67 kJ/mol로 나타나 이온교환흡착에 해당하였다. 내부확산모델을 통하여 비소의 흡착과정 및 속도단계를 평가한 결과, 비소의 흡착과정은 입자 내 내부확산이 속도를 결정하는데 있어 중요한 단계임을 확인하였다. 또한 As(V)용액의 시간당 흡착되는 양이 As(Ⅲ)보다 많으며, 더 빨리 흡착평형을 이룸을 알 수 있었다. 이는 Fig. 3(b)에서 나타낸 pH 3에서 흡착속도결과를 보여준 내용과도 일치한다.

따라서 본 연구에서 사용된 S-CMDS는 높은 흡착능력을 갖고 있을 것으로 유추되며, 이를 통해 폐기물의 재활용 가능성을 확인하였다. 또한 흡착제 성능 측면에서 경쟁력이 있음을 시사한다.

REFERENCES

Ahn, J. S., Ko, K. S., Lee, J. S., Kim, J. Y., 2005, Characteristics of natural arsenic contamination in groundwater and its occurrence, Econ. Environ. Geol., 38, 547-561.

Bang, S. B., Choe, E. Y., Kim, K. W., 2005, Treatment technologies for arsenic removal from groundwater: Review paper, Econ. Environ. Geol., 38, 599-606.

Cappuyns, V., Herreweghe, S. V., Swennen, R., Ottenburgs, R., Deckers, J., 2002, Arsenic pollution at the industrial site of Reppel-Bocholt (north Belgium), Sci. Tot. Environ., 295, 217-240.

Charlet, L., Ansari, A. A., Lespagnol, G., Musso, M., 2001, Risk of arsenic transfer to a semi-confined aquifer and the effect of water level fluctuation in North Mortagne, france at a former industrial site, Sci. Tot. Environ., 277, 133-147.

Cullen, W. R., Reimer, K. J., 1989, Arsenic speciation in the envrionment, Chem. Rev., 89, 713-764.

Dabrowski, A., 2001, Adsorption-from theory to practice, Adv. Colloid Interface Sci., 93, 135-224.

Dutta, S., Gupta, B., Srivastava, S. K., Gupta, A. K., 2021, Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A Critical review, Mater. Adv., 2, 4497-4531.

Haidong, H., Ke, X., 2020, Chapter8-physicochemical technologies for HRPs and risk control, High-risk pollutants in wastewater, Elsevier Inc., 169-207.

Hameed, B. H., Mahmoud, D. K., Ahmadet, A. L., 2008, Sorption of basic dye from aqueous solution by pomelo (citrus grandis) peel in a batch system, Colloids ans Surfaces A: Physicochm. Eng., 316, 78-84.

Ho, Y. S., Mckay, G., 1999, Pseudo-second order model for sorption processes, Process biochmistry, 34, 451-465.

Jackson, B. P., Mille, W. P., 2000, Effectiveness of phosphate and hydroxide for desorption of arsenic and selenium species from iron oxides, Soil science society of America, 64, 1616-1622.

Jeon, B. H., Kim, S. J., Lee, S. H., Jung, W. S., 2008, Trends in arsenic contamination of soil and groundwater and removal technologies, Mine Reclamation Corporation, 2, 3-13.

Kam, S. K., Kang, K. H., Lee, M. G., 2018, Adsorption characteristics of acetone, benzene and methyl mercaptan according to the surface chemistry and pore structure of activated carbons prepared from waste citrus peel in the fixed bed adsorption reactor, Appl. Chem. Eng., 29, 237-243.

Kim, M. J., 2005, Arsenic dissolution and speciation in groundwater: Review paper, Econ. Emviron. Geol., 38, 587-597.

Kim, A. Y., Ko, M. S., Kim, J. Y., Kim, K. W., Bang, S. B., Sim, Y. S., Park, H. S., 2011, Removal technology for arsenic in mine drainage with the consideration of its geochemical characteristics, Journal of the Korean society of mineral and energy resources engineers, 45, 145-154.

Kim, H. J., Chon, H. T., Lee, J. U., Roh, Y., 2011, Adsorptive removal of aqueous arsenic using nanoparticles of iron hydroxides, Journal of the Korean society for geosystem engineering, 48, 438-447.

Kim, S. D., Shin, J. C., Lee, D. S., Ji, W. H., 2016, Usage of acid mine drainage sludge for removal from biogas. Proceedings of the 2019 spring conference of the Korea Society of Waste Management, 86.

Kim, J. E., Ji, W. H., 2023, Evaluation of characteristics of sludge generated from active treatment system of mine drainage, Econ. Environ. Geol., 56, 409-419.

Kumar, R., Kang, C. U., Mohan, D., Khan, M. A., Lee, J. H., Lee, S. S., Jeon, B. H., 2020, Waste sludge derived adsorbents for arsenate removal from water, Chemosphere, 239, 124832.

Lee, J. Y., Bae, S. Y., Woo, S. H., 2011, Evaluation of field applicability with coal mine drainage sludge (CMDS) as a liner: Part Ⅰ: phyisco-chemical characteristics of CMDS and a mixed liner, J. Korean Geosynthetics society, 10, 67-72.

Lee, J. J., 2019, Study in isotherm, kinetic and thermodynamic parameters for adsorption of methyl green using activated carbon, applied chemistry for engineering, 30, 190-197.

Lee, J. J., 2021, Characteristics of equilibrium, kinetics, and thermodynamics for adsorption of acid black 1 dye by coal-based activated carbon, Clean Technol., 27, 261-268.

Mine Reclamation Corporation (MIRECO), 2022, Mine rehabilitation technology in korea, 57.

Mondal, P., Majumder, C. B., Mohanty, B., 2006, Laboratory based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developmets, Journal of Hazardous Materials, 137, 464-479.

Na, C. K., Han, M., Park, H. J., 2011, Applicability of theroretical adsorption models for studies on adsorption properties of adsorbent(1), J. Korean. Soc. Environ. Eng., 33, .606-616.

Namasivayam, C., Sangeetha, D., 2006, Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsortpion onto $ZnCl_2$ activated coir pith carbon, J. Hazar. Mate., 135, 449-452.

National Institute of Environmental Research (NIER), 2023, Korea standard test method of soil, Incheon, Korea.

Sarkar, A., Paul, B., 2016, The global menace of arsenic and its conventional remediation-A Critical review, Chemosphere, 158, 37-49.

Shin, J. W., Maeng, M. S., Dockko, S., 2024, Study on enhancing adsorption efficiency in best available techniques for arsenic reduction in water, J. Appropr Technol., 10, 16-177.

Singh, R., Singh, S., Parihar, P., Singh, V. P., Prasad, S. M., 2015, Arsenic contamination, consequences and remediation techniques: A Review, Ecotoxicol. Environ. Saf., 112, 247-270.

Xu, H., Allard, B., Grimvall, A., 1991, Effects of acidification and natural organic materials on the mobility of arsenic in the environment, Water Air Soil Pollut., 57, 269-278.

• Principal Researcher. Jung-Eun Kim
National Environment Lab. (NeLab)
jek0525@nelab.re.kr
• Professor. Won Hyun Ji
Department of Energy & Climate Environment Fusion Technology, Graduate School, Hoseo University
greenidea@hoseo.edu