

A Study on the Application of the Quartz Porphyry for Tap Water Safety

Jung Soo Park^{1#}, Hyon Seung Dho¹, Sung Duk Kim²⁺

¹ Department of Civil Engineering, Chungju University, 298 Daeseong-ro, Cheongju, Chungbuk, Korea

² School of Civil Engineering, Chungbuk National University, 52 Naesudong-ro, Heungduk-gu, Cheongju, Korea

Abstract

The purpose of this study is to investigate the physicochemical, mineralogical and adsorption characteristics of the Quartz Porphyry as adsorbent instead of activated carbon, which is known as a porous and radioactive material. The adsorption test was performed to compare the removal efficiency of the material with that of activated carbon on same condition. The adsorption and removal tests for the heavy metals were also performed. In addition, the removal efficiency test of granular activated carbon (GAC) was performed in comparison with the Quartz Porphyry. The major components of the Quartz Porphyry were quartz, orthoclase and plagioclase and the size of its surface area was found 1.8431 m²/g. The result of leaching test of the Quartz Porphyry shows that Ca, Mg, K and Na were extracted. The removal efficiency of heavy metals (Pb, Cu and Cd) was almost as same as that of GAC in single phase.

Key words: Quartz Porphyry, adsorbent, GAC, heavy metal

1. 서론

매년 발생하는 일련의 상수원수의 오염파동은 국민들로 하여금 수돗물에 대한 불신감을 증폭시켰으며, 상수원의 녹조 및 적조의 발생도 한 몫을 하고 있다. 경제발전과 생활수준의 향상은 안전하고 깨끗한 물에 대한 대중의 요구수준을 높아지게 했다. 이러한 대중의 요구에 따라서 수질기준이 강화되고 있으며, 강화된 수질기준을 만족시키기 위한 효율적이고 안정적인 정수처리 기술의 개발이 꾸준히 이루어지고 있다(Kim, *et. al.*, 2016). 동시에 국민들이 안심하고 마실 수 있는 상수원

을 확보하고, 관리 하는 것과 동시에 정수장 관리개선 및 고도정수처리시스템의 도입 등 종합적인 수질개선 대책이 절실히 필요한 시점이다(Kwater, 1999).

고도정수처리공정은 기존의 정수처리시설에 오존처리와 입상활성탄을 이용한 흡착처리 공정 또는 막 여과공정이 조합된 시스템이다. 국내의 고도정수처리시스템에서는 활성탄을 이용한 흡착공정이 대부분이며, 이는 활성탄의 풍부한 비표면적과 발달된 세공에 의한 냄새물질 및 기타 이취미물질의 흡착 제거능력이 매우 우수하기 때문이다(Oh, 1998).

그러나 활성탄의 우수한 성능에 비해 활성탄 수입 및

The 1st author: Jung Soo Park, Tel. +82-43-225-1194, Fax, +82-43-225-1195, e-mail, any7594@hotmail.com

+ Corresponding author: Sung Duck Kim, Tel. +82-43-261-2403, e-mail, soundoug@hanmail.net

제조비 상승에 따른 유지비용이 지속적으로 상승하고 있다. 따라서 생산성이 우수하고 경제적인 대체제 개발에 대한 수요가 꾸준히 제기 되어왔다. 현재 PCV, Polypropylene 그리고 Polymer 계의 소재를 이용하여 대체제 개발이 진행되어왔으나, 지금까지의 소재들은 미량의 난 분해성 및 중금속의 처리 효율이 낮아 실제 처리 현장에서 적용하기에 적합하지 않은 것으로 나타났다(Park, *et. al.*, 2000). 또한, 일부 연구자들이 비금속광물, 왕겨 및 어패류 껍질을 이용하여 세라믹 메디아를 제조하거나, 천연 제올라이트를 이용하여 충전제로 사용하는 방안을 연구하였으나, 활성탄 대체제로 사용하기에는 효과 면에서 적합하지 않은 것으로 알려지고 있다.

본 연구에서는 안전하고 깨끗한 물을 생산 공급하는 고도정수처리공정 중 흡착공정에서 가장 널리 사용되는 활성탄 대체제로 맥반석의 활용 가능성을 연구하였다. 맥반석의 물리화학적, 광물학적 특성을 규명하고자 하였다. 또한 특정중금속에 대한 맥반석의 흡착제거 능력을 평가하기 위한 흡착실험을 진행하였다.

II. 실험방법

1. 실험재료

본 연구에서 사용된 맥반석은 충북 충주 맥반석 광산에서 채취된 것이고, 60mesh로 입도 분리된 샘플을 ball mill 및 disk mill을 이용하여 분쇄한 후 실험에 필요한 입도(-200 + 270mesh)로 선별하였다. 분쇄과정에서 발생하는 오염물질을 제거하기 위하여 자력선별 후 증류수로 세척하였다. 세척된 맥반석은 36시간 이상 자연건조 한 후 진공데시케이터에 보관하며 사용하였다. 맥반석의 흡착능을 비교하기 위하여 입상활성탄(GAC)을 맥반석과 동일한 방법으로 세척하고 건조하여 실험에 사용하였다. <Table 1>은 실험에 사용된 활성탄의 특성을 나타내었다. 중금속 흡착실험에 사용된 원수는 시판되는 중금속 표준용액(Pb^{+2} , Cd^{+2} 100mg/L-Ultra)을 초순수(Ultrapure water)를 이용하여 10mg/L로 제

조하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 물은 초순수 제조기(PALL-Cascade I Integrated)에서 생산된 3차수를 이용하였다.

Table 1. The properties for the granular activated carbon

Profile	Properties of GAC
Raw material	Coconut shell
Surface area (m^2/g)	1100
Bulk density (g/cm^3)	0.42
Mesh size, U.S. std	8×30
Iodine value (mg/g)	1050

2. Physicochemical and Mineralizing 실험

맥반석의 광물학적 조성을 확인하기 위하여 X선 회절분석(X-Ray Diffraction Analysis)을 실시하였다. 또한 흡착능을 결정하는 매우 중요한 특성인 비표면적 및 공극의 발달 여부를 확인하기 위하여 Micromeritics사의 ASAP 2420을 이용하여 그 특성을 규명하고자 하였다. 맥반석의 표면을 관찰함과 동시에 미세구조 및 특성평가, 구성성분을 확인하고자 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM, KARL ZEISS, ULTRA PLUS)을 이용하여 분석하였다.

3. Mineral leaching 실험

본초강목 및 동의보감에 의하면 맥반석은 인체에 유익한 성분들이 다량함유 되어있어 소염제 및 염증을 치료하는데 사용되었다고 한다. 이러한 특성은 맥반석에 함유된 풍부한 미네랄 성분에 기인한 것으로 사료되어, 본 연구에서는 맥반석이 함유하는 미네랄성분 및 그 특성을 확인하기 위해 자연건조된 샘플 5g을 초순수 100 ml에 첨가하고 일정한 속도로 교반하였다. 반응이 끝난 후 원심분리를 하여 상등액을 취하고 ICP(Inductively Coupled Plasma)를 이용하여 용출된 성분들을 분석하였다.

4. Adsorption 실험

본 실험에서 중금속 흡착제거능력을 검증하기 위하여, Batch Adsorption Test와 Column을 이용한 Continuous

Adsorption Test를 진행하였다. <Figure 1>은 본 실험에 사용된 연속식 흡착실험의 모식도이다. 연속식 흡착 실험의 특성상 실험에 사용된 맥반석의 사이즈는 활성탄의 입도와 유사한 입도로 분리하여 사용하였다. 실험 진행 30분 후부터 샘플링을 시작하여 잔류농도를 분석하였다. 회분식 흡착실험은 10ppm 농도로 제조된 100ml의 Cd^{+2} , Pb^{+2} 을 각각 200ml의 cap이 있는 용기에 넣고 일정량의 맥반석을 첨가한 후 실온에서 200rpm으로 1시간 동안 교반하였다. 교반된 sample의 상등액을 원심분리를 한 후 ICP를 이용하여 각 중금속의 잔류농도를 측정하였다.

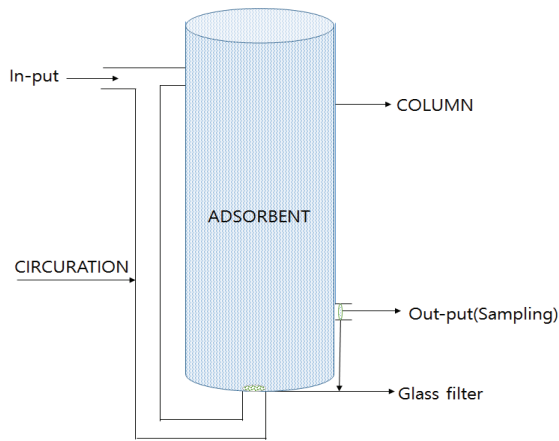


Figure 1. Schema of continuous adsorption test

Table 2. Element composite of quartz porphyry

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MnO	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	TiO ₂	Total (wt. %)
67.622	17.269	1.074	0.019	1.0064	0.234	8.942	3.403	0.024	0.092	99.6854

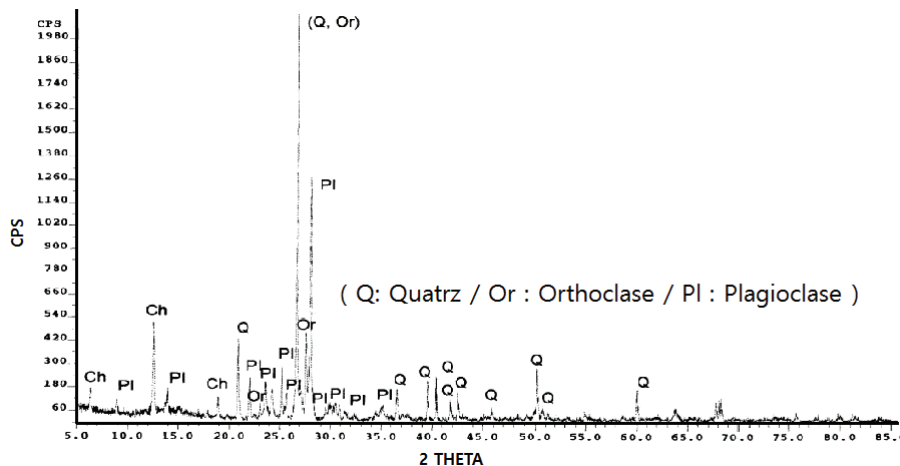


Figure 2. XRD analysis for quartz porphyry

III. 실험결과분석

1. Physicochemical and Mineralizing 분석 결과 본 연구에 사용된 맥반석의 X-선 회절분석(XRD) 결과는 <Figure 2>와 같다. XRD분석 결과에서 확인할 수 있듯이 맥반석은 석영(quartz)이 주 구성광물이며, 기타 구성광물로는 사장석(plagioclase, $NaAlSi_3O_8$), 정장석(orthoclase, $KAlSi_3O_8$) 그리고 녹니석(chlorite, $(Mg, Fe^{+2})_5Al(Si, Al)_4O_{10}(OH)_8$) 등을 포함하고 있었다. <Table 2>는 XRD분석결과 맥반석을 구성하고 있는 각 광물의 함유량을 나타내며, 맥반석은 광물학적으로 Al_2O_3 와 CaO , K_2O , Na_2O 등의 무기물과 철산화물이 함유되어 있는 산성 화강암, 화강반암 또는 석영반암에 해당됨을 확인할 수 있었다. 맥반석의 BET surface area는 $1.8431 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로, 활성탄(BET surface area $1,100 \text{ m}^2/\text{g}$) (Sonthereimer, *et. al.*, 1988)에 비해 적은 것으로 확인되었다.

<Figure 3>은 맥반석의 N₂ gas 흡착-탈착등온선을 나타내고 있으며, 이 등온선의 hysteresis로부터 세공의 형상을 추정할 수 있다(Park, 2007). 맥반석에 형성된 공극 평판상 사이의 silt상 세공으로 추정할 수 있다. <Figure 4>와 <Figure 5>에 각각 나타내었다. <Figure

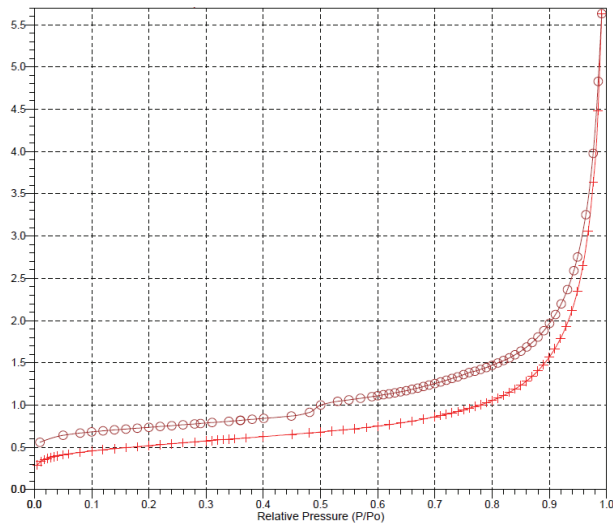


Figure 3. Isotherm liner plot of quartz porphyry (Adsorption +, Desorption o)

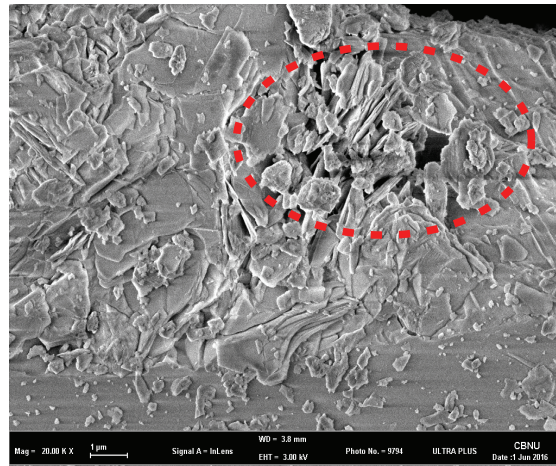


Figure 4. SEM photograph of quartz porphyry

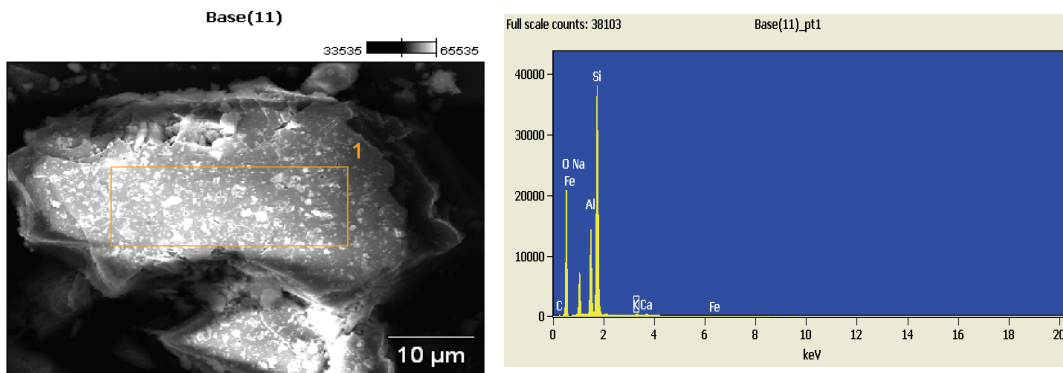


Figure 5. SEM-EDS photograph of quartz porphyry

4)에서 보면 SEM 측정결과에서도 맥반석에 발달된 평판상 silt상의 세공을 확인할 수 있다. 또한 FE-SEM, SEM-EDS을 이용하여 분석한 맥반석의 표면특성, 세공의 형태 및 구성성분을 <Figure 5>의 SEM-EDS결과

에서 볼 수 있듯이 맥반석의 주 구성원소는 Si > Na > Al > Ca > Fe > K 순으로 높게 나타났으며, 미네랄 용출 실험에서도 이와 유사한 결과를 확인할 수 있었다.

Table 3. Result of extraction test results using quartz porphyry

Si	Mg	Ca	Na	K	Fe	Zn	Pb	Cu	Cd	Al	Sn
3.04	0.82	7.20	6.52	6.86	0.041	15×10^{-3}	1.5×10^{-3}	7.2×10^{-3}	N,D	108×10^{-3}	N,D

2. Mineral leaching 분석

맥반석의 미네랄 용출실험 결과는 <Table 3>에 나타내었다. <Table 3>에서 보면 용출량은 Ca-Na-K-Si-Mg 순으로 나타났으며, Ca⁺⁺ 용출량이 약 7 mg/L로 가장 높았다. 현재 국내에서 많은 수요가 있는 먹는 샘물의 미네랄 함유량은, 취수 지역에 따라 약간의 차이는 있지만 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, K⁺⁺, Na⁺⁺ 순으로 맥반석 용출실험과 유사한 특성을 나타내고 있다 또한 Pb, Cu, Cd, Zn 등 중금속은 우리나라 음용수 수질기준보다 낮거나 검출되지 않았다.

3. Adsorption 분석

맥반석을 활성탄 및 기타 흡착제의 대체제로 사용하기 위한 가장 중요한 특성인 흡착제거 능력을 평가하기 위하여 맥반석의 첨가량에 따른 중금속(Pb²⁺, Cd²⁺)의 흡착제거 실험을 진행하였다. Pb²⁺, Cd²⁺은 아주 소량 일지라도 인체에 흡수되면 말초신경장애, 당뇨, 빈혈 등의 증상을 유발하므로 반드시 제거되어야 한다. 흡착제의 첨가량(0.1~9g)에 따른 중금속의 회분식 실험결과를 <Figure 6>(Pb²⁺)과 <Figure 7>(Cd²⁺)에 나타내었다. 실험결과 맥반석은 1g 이상 첨가 되어야 활성탄과 동일한 흡착제거율을 보였다. 이는 활성탄 첨가량의

약 10배에 해당하는 결과로, 본 실험에서 사용된 전처리 과정이 없는 맥반석 보다는 표면개질 및 화학적 처리 후 흡착제로 활용되어야 할 것으로 사료된다.

<Figure 8>과 <Figure 9>은 폐수에 맥반석과 활성탄을 일정량(1g)을 주입한 후 교반시간(30min, 1hr, 2hr, 3hr, 4hr, 8hr, 12hr, 16hr, 20hr, 24hr)에 따른 흡착제거 효과를 비교한 결과이다. 맥반석과 활성탄 모두 1g 이상을 첨가한 후 중금속 제거효율이 유사한 것을 참고하여 첨가량을 산정하였다. <Figure 5>에서 확인할 수 있듯이 Pb²⁺의 경우 교반을 시작한 30분 이후부터 맥반석과 활성탄 모두 90% 이상의 흡착제거율을 보였으며, 이후 흡착제거율이 큰 변화 없이 대등한 결과를 나타내었다.

그러나 Cd²⁺의 경우는 <Figure 9>에서 확인할 수 있듯이 교반초기에는 맥반석의 경우 활성탄에 비해 아주 저조한 흡착제거율을 보이고 있다. 맥반석의 경우 특정 중금속에 대한 선택적 흡착 특성을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 또한 흡착평형 상태에 도달하는 시간도 맥반석에 비해 활성탄이 빠른 결과를 보여주고 있다.

단일 중금속에 대한 맥반석의 흡착제거 메커니즘이 중금속이온에 따라 상이한 특성을 나타내므로, 중금속 혼합용액을 제조하여 단일이온과 동일한 조건으로 흡

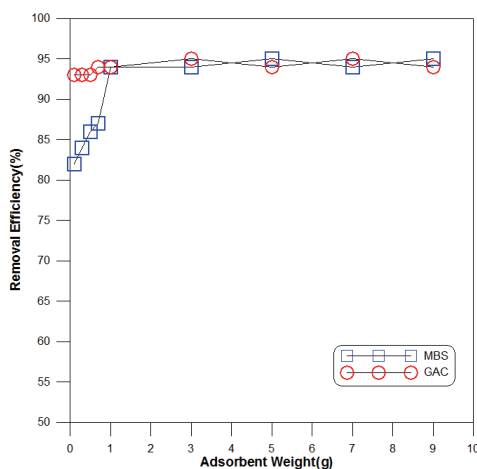


Figure 6. Removal efficiency on Pb²⁺ as add adsorbent

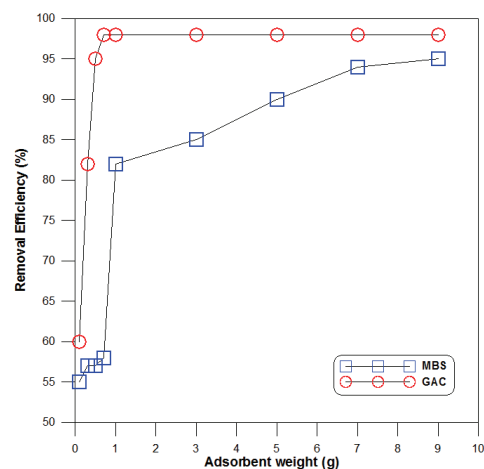


Figure 7. Removal efficiency on Cd²⁺ as add adsorbent

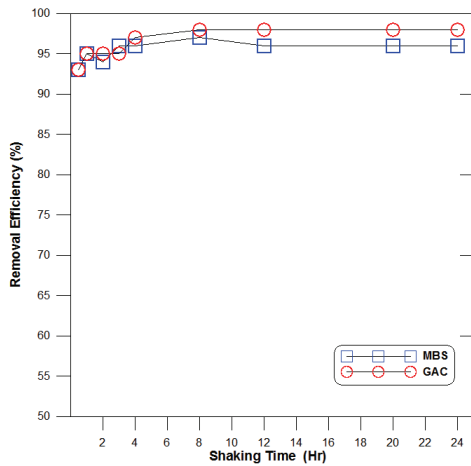


Figure 8. Removal efficiency on Pb²⁺ as shaking time

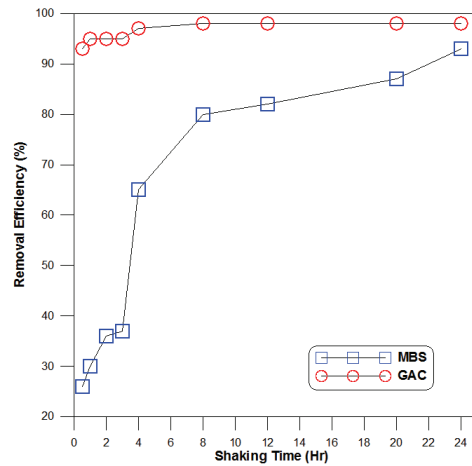


Figure 9. Removal efficiency on Cd²⁺ as shaking time

착제 첨가량과 접촉시간에 따른 흡착제거 실험을 진행하였으며, 그 결과는 <Figure 10>과 같다. <Figure 11>은 원형으로 제작한 연속식 흡착 컬럼을 이용하여 맥반석과 활성탄의 Pb²⁺이온의 흡착제거 실험의 결과를 나타내었다. 중금속이온이 독립적으로 존재하는 경우보다 흡착제거율이 낮아진 것을 확인할 수 있었다. 또한 소량의 맥반석을 첨가한 경우 Cd²⁺의 제거율이 매우 저조하였으며, Pb²⁺는 첨가량이 증가할수록 단일이온으로 존재할 경우와 유사한 흡착제거율을 보이고 있다. 이는 중금속Pb²⁺의 수산화 이온반경이 상대적으로 Cd²⁺보다 작기 때문으로 사료된다(Park, 2002). 연속식 흡착실험결과 Pb²⁺이온의 회분식 흡착실험 결과보다는 저조한 제거율을 보였다. 회분식과 연속식 실험결과를

통해 맥반석이 중금속을 제거하는 기전이 흡착과 동시에 응집침전에 기인한 것으로 사료된다.

지금까지의 중금속이온(Pb²⁺)에 대한 맥반석과 활성탄의 흡착능을 산정하고자 평형농도와 흡착량을 이용하여 Freundlich isotherm에 적용시켜 결과를 <Table 4>에 나타내었다. Freundlich isotherm은 실험적 결과를 토대로 구해지며 식은 다음과 같다(Crittenden, et al., 1995). 안전이란 단어가 화두가 되고 있는 시점에서 인간생활에 필수불가결한 물에 대한 안전 또한 심각하게 고민해야 하며, 이를 충족하기위해 정수처리공정에서 흡착공정 중 활성탄 대체제로 맥반석을 활용하기 위하여 중금속(Pb²⁺, Cd²⁺)의 회분식 및 연속식 실험을 한 결과, 활성탄의 제거 능력보다는 약간 떨어지는

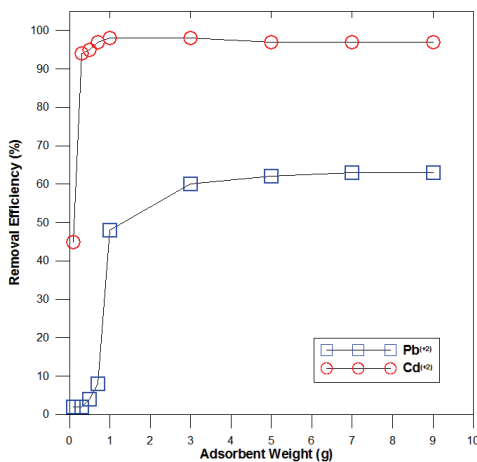


Figure 10. Removal efficiency on mixed Pb²⁺ and Cd²⁺ as add adsorbent

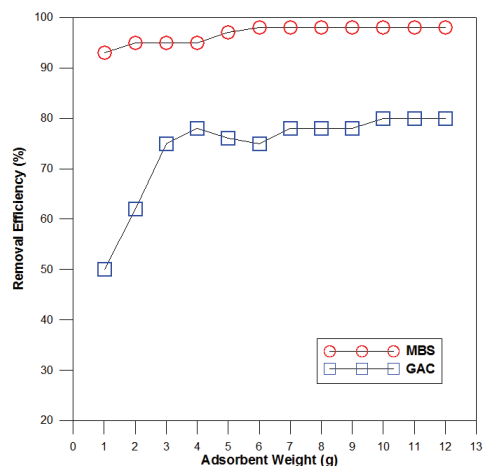


Figure 11. Removal efficiency as continuous adsorption test on Pb²⁺

것으로 나타났다. 그러나, 맥반석의 흡착제거 능력을 증대하기 위한 기질변경 등 추가적인 연구를 진행한다면 안전하고 건강한 물을 생산하는 데 활용할 수 있을 것으로 사료된다.

$$q = KC^n \quad (1)$$

C : 용액내 흡착질의 평형농도(mg/l)

q : 흡착제 단위 무게당 흡착된 흡착질의 양 (mg/g)

K 및 n : 흡착제, 흡착물질 및 온도 등과 관계되는 실험상수

Table 4. Parameter and correlation factors of isotherm on adsorbents

Adsorbent	Adsorbate	$\frac{1}{n}$	k
Mak Ban Stone	Pb	0.31	6.85
	Cd	1.36	0.50
Granular Activated Carbon	Pb	0.47	6.23
	Cd	0.55	2.80

IV. 결론

본 연구에서는 비금속 광물인 맥반석을 안전한 수돗물 생산공정에서 활성탄 대체제로 활용가능성을 알아보기 위하여, 물리화학적 실험 및 흡착실험을 통하여 다음과 같은 결과를 도출하였다.

1. 맥반석은 석영, 사장석 그리고 정장석을 주 구성 광물로 하며, XRD analysis 및 화학조성 등을 확인한 결과 화강반암 및 석영반암에 속하는 것으로 나타났다. FE-SEM을 이용한 분석결과 맥반석의 표면은 거칠고, 다층 형태로 확인되었다.
2. 맥반석의 BET Surface area는 1.8134 m²/g으로 기존에 알려진 것과는 상이한 결과를 보였다. 또한 본 연구에서 사용된 맥반석에 형성된 세공의 형태는 판상 사이의 silt상 세공 확인되었다. 또한 원적외선을 다량 방사하는(KICM, 1994) 맥반석을 흡착제로 활용하면, 동절기에 미생물 활동

도가 감소하는 문제 해결에도 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

3. 맥반석은 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺⁺, K⁺⁺ 등을 용출시키며, 이는 정수처리공정에서 인체에 유익한 무기물 공급의 효과를 기대할 수 있다.
4. 맥반석의 흡착특성을 고찰하기 위하여 회분식 흡착실험과 연속식 column을 이용한 흡착실험을 진행한 결과, 맥반석은 중금속(Pb⁺², Cd⁺²)에 경우에는 활성탄과 비교해 대동소이한 흡착제거 능력을 보였다. 또한 중금속 흡착실험 결과를 Freundlich isotherm에 적용시켜 본 결과 일부 중금속에 대해서 선택적 흡착성능을 나타내었다. 따라서 고도정수처리 공정에 맥반석을 활용할 경우 표면개질 등을 통한 흡착능 향상을 위한 추가적인 전처리 공정이 선행되어야 함을 확인하였다.

References

- Crittenden, Jhonc, Paul Luff, David W. Hand, Jacqueline S. Loper, and Metin Are. 1995. Prediction of Multi Component Adsorption Equilibrium Using Ideal Adsorbed Solution Theory. *Environmental Scientific Technology*. 19(11): 265-292.
- KICM. 1994. Far Infrared Ray II. *Korea Conformity Laboratories*. 233-297.
- Kim, Tae Yeol, Sung Hoon Shin, Hak Soo Lee, Tae Sub Shin, and Dal Sik Woo. 2016. A Study on Stabilization of Water Treatment System Operation through Inter-blending Method: In Response to Heavy Precipitation by Climate Change. *Crisisonomy*. 12(2): 79-87.
- Kwater. 1999. *An Annual Report of Water Work*. Korea Water.
- Oh, Hyun Je. 1998. Development and Maintenance of Advanced Water Treatment in Korea. *Korea Institute Of Construction Technology*. 98-147.
- Park, Jae Goo, Tae Gyoung Lee, and Young Jung. 2000. Ceramic Substrate of Waste Water Treatment. *Seramist*. 3(6): 11-20.
- Park, Jung Soo. 2002. The Utilization of the Mak Ban Stone on the Drinking Water Treatment. Master's thesis. Chungju University.

Park, Young Tae. 2007. *Activated Carbon Technology*. Dongwha Gisul. 35-42.

Sontheimer, Heinrich, John C. Crittenden, and Scott R. Summers. 1988. Activated Carbon for Water Treatment. *DTGW-Forschunges Stelle Engler-Bunte-Institut University*. 258-348.

Korean References Translated from the English

김태열, 신성훈, 이학수, 신태섭, 우달식. 2016. 기후변화로 인한 집중 강우시 인터블랜딩을 통한 정수처리시스템 안전화 방안 연구. *Crisisonomy*. 12(2): 79-87.

박영태. 2007. 활성탄 기술. *동화기술*. 35-42.

박재구, 이태경, 정영. 2000. 폐수처리용 세라믹 담체. *세라미스트*. 3(6): 11-20.

박정수. 2002. 정수처리공정에서 맥반석의 활용에 관한 연구. *청주대학교 석사학위논문*.

오현제. 1998. 우리나라 실정에 적합한 고도정수처리기술의 개발과 활용. *한국건설기술연구원 책임연구과제보고서*. 98-147.

한국건자재시험연구원. 1994. 원적외선 관련자료집II. *한국건자재시험연구원 원적외선응용평가센터*. 233-297.

한국수자원공사. 1999. 99상수도 통계연보.

Received: Sep. 7, 2016 / Revised: Sep. 23, 2016 / Accepted: Sep. 26, 2016

수돗물 안전성 증대를 위한 맥반석 활용에 관한 연구

국문초록 본 연구에서는 다공성 재료를 알려진 맥반석을 안전하고 깨끗한 수돗물의 생산프로세스 중 흡착공정에 적용하고자 여러 실험을 진행하였다. 우선, 흡착제로써 맥반석의 물리화학적, 광물학적 특성을 규명하고자 하였다. Surface Area 와 Pore Characterization System 및 FE-SEM을 이용하여 분석한 결과 맥반석은 비표면적이 $1.8431 \text{ m}^2/\text{g}$ 으로 매우 작게 나타났다. 맥반석의 광물적 특징은 XRD 분석을 통해 확인하였으며, Si, Al, Na등이 주구성 원소이며, 사장석, 정장석이 주 구성광물로 확인되었다. 또한 다공성 소재로 알려진 맥반석을 흡착제로 활용하기 위해 대부분의 공정에서 흡착제로 적용되는 활성탄을 대조군으로 하여 특정 중금속에 대한 흡착실험 진행한 후 잔류량은 ICP(Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometer)로 측정하였다. 실험결과 맥반석은 특정중금속에 대한 선택적 흡착제거 능력을 보였다. 맥반석의 흡착실험 결과를 흡착식에 적용한 결과 Freundlich 흡착등온 방정식에 잘 부합하는 것으로 나타났다.

주제어 : 맥반석, 흡착제, 활성탄, 중금속

-
- Profiles**
- Jung Soo Park** : He received Master Degree from Chungju University and is a Ph.D. course of the Department of Civil Engineering at Chungju University. His interesting subject of research is for waste water treatment and environmental disaster (any7594@hotmail.com).
- Hyon Seung Dho** : He received M.A and Ph.D. from Minesota University in U.S.. He is a professor of the Department of Civil Engineering at Chungju University, in which he has been taught since 1995. His interesting subject is for waste water treatment and environmental disaster(dhs8470@cju.ac.kr).
- Sung Duk Kim** : He received B.A., M.A., and Ph.D. from Chung-Ang University. He is a lecturer of the School of Civil Engineering at Chungbuk National University. His main subject is to study for numerical analysis of debris flow and natural hazard(soundoug@hanmail.net).