

일라이트, 할로이사이트에 대한 중금속 원소의 흡착특성

Adsorption Behaviors of Metal Elements onto Illite and Halloysite

추창오 (Chang Oh Choo)* · 김수진 (Soo Jin Kim)*
정찬호 (Chan Ho Jeong)** · 김천수 (Chun Soo Kim)***

*서울대학교 지질학과

(Department of Geological Sciences, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea)

**대전대학교 지질공학과

(Department of Engineering Geology, Taejon University, Taejon 300-716, Korea)

***한국원자력 연구소

(Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-606, Korea)

요약 : 본 연구의 목적은 가장 흔한 토양구성 물질인 일라이트 (illite)와 할로이사이트 (halloysite)를 대상으로 금속광산에서 실제로 유출되는 폐수내의 중금속원소와의 반응을 통하여 금속원소가 이들 광물에 흡착되는 메카니즘과 특성을 밝히는데 있다. 이를 위하여 pH 3.19인 광산폐수를 0.45 μm 필터로 거른 후 흡착실험에 사용하였는데, 반응이 완료된 용액에 대하여 원자흡광분광분석기 (AAS), 유도결합플라즈마 (ICP), 및 이온 크로마토그래피로 주원소와 미량원소를 포함하여 27개 양이온과 6개의 음이온을 분석하였다. 시료 0.2 g당 반응용액 30 ml의 비율로 흡착반응을 시켰으며 반응시간은 10분, 30분, 1시간, 12시간, 24시간, 48시간, 1주일, 2주일 단위로 하였다. WATEQ4F와 MINTEQA2 프로그램을 사용하여 반응용액속에 존재하는 화학종과 포화지수를 계산해 보면 광산폐수의 초기 용액과 반응후의 용액 간 화학종의 종류와 상대적 퍼센트의 변화는 매우 적으며 대부분의 금속원소들은 자유이온상태로 존재한다. 일라이트의 흡착결과에 따르면 시간에 따라서 각 성분들은 흡착정도가 다양함을 보인다. 반응 1시간 후에는 미량원소의 경우 As>Pb>Ge>Se>Cu>Zn>Ti>Cd>Co>Ni>Cs>Li>Cr이며, 주원소의 경우 K>Fe>Na>Al>Mg>Si>Mn>Ca의 순으로 흡착이 일어난다. 반응 2주후에는 미량원소의 경우 As>Ge>Ti>Zn>Se>Cd>Ni>Cu>Li>Co, Pb, Cr, Ba>Cs이며, 주원소의 경우는 Fe>K>Na>Mn>Al>Mg>Ca>Si의 순으로 흡착이 일어난다. 할로이사이트의 경우는 1시간 후에는 미량원소는 Cu>Pb>Li>Ge>Cr>Zn>As>Ba>Ti>Cd>Co, 주원소는 Fe>K>Mn>Mg>Ca>Al>Na>Si의 순으로 흡착이 일어나며, 2주후에는 미량원소는 Cu>As>Zn>Li>Ge>Co>Ti>Ba>Ni>Pb>Cr>Cd>Se, 주원소의 경우는 Fe>K>Mn>Al, Mg>Ca>Na, Si의 순으로 흡착이 일어난다. 한편 음이온의 경우 대부분 흡착특성은 거의 관찰되지 않으며 또한 원소에 따른 흡착의 선택성이 뚜렷하지 않다. 1:1 layer 구조임에도 불구하고 할로이사이트가 2:1 layer 구조인 일라이트보다 흡착능력이 우수한 것은 할로이사이트의 구조적인 특성과 밀접히 관련되는 것으로 보인다. 흡착반응을 실시한 일라이트는 적외선 분광분석에 따르면 OH-stretching bond의 변화는 관찰되지 않는다. 한편 할로이사이트의 경우는 $\nu 1$ bond (3695 cm^{-1})가 보다 강해짐을 보인다. 따라서 일라이트는 inner-sphere 착화합물을 형성하며, 할로이사이트는 outer-sphere 착화합물을 형성하는 것으로 보인다. 본 실험과 같은 강산성 조건의 다성분 (multicomponent) 시스템에서의 흡착특성은 용액중의 각 이온의 활동도와 해리상수에 크게 영향을 받는다.

ABSTRACT : Adsorption of metal elements onto illite and halloysite was investigated at 25 $^{\circ}\text{C}$ using pollutant water collected from the gold-bearing metal mine. Incipient solution of pH 3.19 was reacted with clay minerals as a function of time: 10 minute, 30 minute, 1 hour, 12 hour, 24 hour, 1 day, 2 day, 1 week, and 2 week. Twenty-seven cations and six anions from solutions were analyzed by AAS (atomic absorption spectrometer), ICP (induced-coupled plasma), and IC (ion chromatography). Speciation and saturation index of solutions were calculated by WATEQ4F and MINTEQA2 codes, indicating that most of metal ions exist as

free ions and that there is little difference in chemical species and relative abundances between initial solution and reacted solutions. The adsorption results showed that the adsorption extent of elements varies depending on mineral types and reaction time. As for illite, adsorption after 1 hour-reaction occurs in the order of As>Pb>Ge>Se>Cu>Zn>Ti>Cd>Co>Ni>Cs>Li>Cr for trace elements and K>Fe>Na>Al>Mg>Si>Mn>Ca for major elements, respectively. After 2 week-reaction, the adsorption occurs in the order of As>Ge>Ti>Zn>Se>Cd>Ni>Cu>Li>Co, Pb, Cr, Ba>Cs for trace elements and Fe>K>Na>Mn>Al>Mg>Ca>Si for major elements, respectively. As for halloysite, adsorption after 1 hour-reaction occurs in the order of Cu>Pb>Li>Ge>Cr>Zn>As>Ba>Ti>Cd>Co for trace elements and Fe>K>Mn>Mg>Ca>Al>Na>Si for major elements, respectively. After 2 week-reaction, the adsorption occurs in the order of Cu>As>Zn>Li>Ge>Co>Ti>Ba>Ni>Pb>Cr>Cd>Se for trace elements and Fe>K>Mn>Al, Mg>Ca>Na, Si for major elements, respectively. No significant adsorption as well as selectivity was found for anions. Although halloysite has a 1:1 layer structure, its capacity of adsorption is greater than that of illite with 2:1 structure, probably due to its peculiar mineralogical characteristics. According to FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) results, there was no shift in the OH-stretching bond for illite, but the ν_1 bond at 3695 cm^{-1} for halloysite was found to be stronger. In the viewpoint of adsorption, illite is characterized by an inner-sphere complex, whereas halloysite by an outer-sphere complex, respectively. Initial ion activity and dissociation constant of metal elements are regarded as the main factors that control the adsorption behaviors in a natural system containing multicomponents at the acidic condition.

서 언

자연환경은 다양한 광물질 표면을 가지고 있는데 이들은 해수, 하천, 토양, 및 지하수를 포함한 다양한 시스템에서 수용액으로부터 금속원소들을 제거하는 능력을 가지고 있다. 결과적으로 지표면에 형성된 토양이나 하천퇴적물이 금속원소의 저장소 역할을 하게 되는 것이다. 지질물질 가운데서 가장 흔한 흡착물질로는 금속수산화물, 탄산염, 점토광물 등이 있다. 흡착 (adsorption)은 용액으로부터 금속원소들을 제거하여 고상에다 금속을 결합시키는 일련의 고상과 용액간의 상호반응이다. 즉 흡착은 고상과 액상의 경계면에서 물질이 누적 (accumulation)되는 것을 의미하는 것인데 (Stumm, 1992), 자연계에서 광물질과 용액간 경계면에서 일어나는 이 과정은 화학적으로 가장 흔한 금속 제거 반응이다. 최근의 흡착에 관한 연구들은 광물표면에서 양이온과 음이온의 흡착메카니즘의 모델화 및 pH, 흡착제의 농도, 배경용액의 이온강도의 변화와 관련된 흡착정도의 차이를 해석하는데 중점을 두고 있다 (Hays and Leckie, 1987; Zachara et al., 1988; Schulthess and Huang, 1990; Dzombak and Hudson, 1995; Spark et al., 1995). 특히 pH는 자연계에서 금속이온의 흡착에 가장 중요한 요소인데, 반응하는 고상의 표면전위의 변화뿐만 아니라 동일한 흡착자리에서 수소이온과

금속이온간의 경쟁의 변화에 영향을 준다 (Riemsdijk and Hiemstra, 1993). 또한 용액조성과 고상의 조성변화도 금속이온과 고상물질의 상호작용에 큰 영향을 주게 된다.

점토광물은 광물학적 특성상 높은 비표면적을 가지며 양이온 교환능력이 우수하기 때문에 흡착제로 널리 사용되고 있다. 본 연구에서는 가장 흔한 토양구성 물질인 일라이트 (illite)와 할로이사이트 (halloysite)를 대상으로 금속광산에서 실제로 유출되는 폐수내의 중금속원소와의 반응을 통하여 유해 중금속원소가 이들 광물에 흡착되는 메카니즘과 특성을 밝히고자 한다. 일라이트에 관한 흡착의 연구는 주로 pH와 배경용액의 이온강도에 따른 흡착특성의 변화에 관하여 이루어져 왔으며 (Farrar and Pickering, 1976; Farrar and Pickering, 1977; Du et al., 1997), 할로이사이트의 경우는 아직까지 거의 보고된 바가 없다.

실험 방법

본 연구에서는 흡착대상광물을 일라이트와 할로이사이트를 사용하였다. 우선 X-선 회절분석기 (XRD)를 이용하여 각 광물의 구조를 분석하였다. 일라이트는 경남 유광광산에서 산출되는 일라이트를 사용하였는데 이것은 결정도가 좋은 2M₁형의 다형을 보인다. 카올린광물은 경남 하동 옥동 지역

의 할로이사이트인데 10 Å에서 강한 회절선과 7 Å에서 약한 회절선이 특징적이다. 한편 입자의 크기와 입도분포도 흡착능력에 영향을 주는 중요한 변수인데, 실험에 사용된 광물을 대상으로 레이저 산란 입도분석기를 사용하여 입도분석을 실시하였다. 입도분석 결과는 Table 1에 나타난 바와 같다. 한편, 일라이트와 할로이사이트의 화학조성은 전자 현미분석기 (EPMA)로 분석을 하였다.

흡착을 위한 중금속 원소들은 실제 금속광산에서 유출되고 있는 광산폐수를 채수하여 사용하였다. 왜냐하면 중금속원소들의 흡착정도는 다른 원소의 존재유무와 그들의 상대적인 농도, pH, Eh 등에 따라서 거동이 달라지기 때문에 일반적으로 실험실에서 반응용액을 제조하여 사용하는 경우에는 실제 자연계에서의 다양한 원소들의 복합적인 거동과는 다소 차이를 보이게 되기 때문이다. 금산지역 금-은-형석 광산으로부터 채취한 광산폐수를 밀봉하여 실험실로 운반한 다음에 0.45 μm 필터로 거른 후 실험에 사용하였다. 용액의 화학분석은 광산폐수, 흡착반응을 실시한 후의 용액을 대상으로 각각 양이온과 음이온 분석을 하였다. 양이온 분석을 위하여서는 pH 2로 산처리한 다음에 분석 때까지 냉장보관을 하였다. 원소분석은 원자흡광분광분석기 (AA), 유도결합플라즈마 (ICP), 및 이온 크로마토그래피로 주원소와 미량원소를 포함하여 27개 양이온과 6개의 음이온을 분석하였다.

시료 0.2 g을 반응용액 30 ml와 혼합한 후 원심분리가 직접 가능한 polyethylene bottle (50 ml) 속에서 흡착반응을 시켰으며 이때 반응이 지속적으로 잘 진행되도록 Thermostatic Shaker로 분당 150 회전수로 흔들어서 주었다. 반응시간은 10분, 30분, 1시간, 12시간, 24시간, 48시간, 1주일, 2주일 단위로 하였다. 반응이 완료된 시료는 고속 원심분리기와 membrane 필터를 사용하여 고상과 액상으로 분리하였다. 반응이 완료된 시료는 용액의 pH를 측정하였으며 고상의 시료는 pellet을 제작한 후 적외선분광분석기 (Fourier Transform Infrared Spectrometer)로써 금속원소와 광물간의 결합상태에 관한 정보를 얻었다.

Table 1. Grain size of clay minerals used in adsorption experiment.

	illite	halloysite
mean (μm)	7.60	8.16
standard deviation (μm)	2.07	2.67

Table 2. pH variations of solutions reacted with clay minerals.

	duration	illite	halloysite
mine water	after 30 minute	3.26	3.97
	after 2 week	3.14	4.22
distilled water	after 30 minute	6.20	7.37

결과 및 토의

반응용액의 특성

화학조성

본 실험에 사용된 광산폐수의 pH는 3.19로서 강산성인데, 주홍색의 철산화물이 약간 침전되어 있다. 필터로 거른 후 분석한 이 용액의 화학조성을 보면 다음과 같다. 주원소로는 Si 16.1 ppm, Al 42.1 ppm, Fe 32.2 ppm, Mg 49.6 ppm, Ca 237.5 ppm, Mn 22.3 ppm, Na 9.6 ppm, Zn 2.4 ppm, K 3.17, Sr 0.45 ppm 등이며, 미량성분으로는 As 37 ppb, Ba 12.2 ppb, Cd 12.5 ppb, Co 113 ppb, Cu 349 ppb, Ge 2.79 ppb, Li 82.8 ppb, Ni 289 ppb, Pb 6.93 ppb, Se 2.46 ppb, Ti 16.8 ppb, U 11.23 ppb, 기타 등이며, 음이온의 경우는 SO₄²⁻ 1090 ppm, Cl⁻ 4 ppm, F⁻ 72 ppm, PO₄ 0.5 ppm, NO₃ <0.1 ppm 등이다.

광물과 증류수가 평형을 이루는 pH는 일라이트가 6.20, 할로이사이트는 7.37를 나타낸다. 그런데 광물과의 반응시간에 따라서 광산폐수의 pH는 약

Table 3. Activity percentage of representative species calculated by WATEQ4F and MINTEQA2 (in parenthesis), respectively.

element	species	mine water	illite suspension	halloysite suspension
Al	Al ³⁺	0.10(0.0)	0.0 (0.0)	0.08
	AlF ²⁺	3.36(9.7)	2.26(2.5)	8.86
	AlF ₂ ⁺	59.33(67.6)	53.18(50.4)	70.96
	AlF ₃	36.18(22.1)	42.91(45.5)	19.44
	AlF ₄ ⁻	0.0 (0.0)	1.52(1.5)	0.0
	AlSO ₄ ⁺	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
	Al(SO ₄) ₂ ⁻	0.0 (0.0)	0.0 (0.0)	0.0
As	H ₂ AsO ₄	91.26(91.3)	90.26(90.2)	98.66
	H ₃ AsO ₄	8.70(8.7)	9.71(9.8)	0.0
Ba	Ba	47.16(100)	47.39(100)	47.35
	BaSO ₄	52.84(0.0)	52.61(0.0)	52.65
Ca	Ca ²⁺	68.41(69.3)	68.63(63.8)	68.70
	CaSO ₄	31.42(30.7)	31.19(36.2)	31.27
Cd	Cd ²⁺	58.49(59.4)	58.85(52.9)	58.84
	CdSO ₄	31.42(37.2)	37.60(42.5)	37.65
	Cd(SO ₄) ₂ ²⁻	3.44(3.4)	3.28(4.4)	3.27
Cu	Cu ²⁺	68.62(69.3)	68.81(63.7)	68.80
	CuSO ₄	31.32(30.7)	31.12(36.2)	31.17
Fe	Fe ²⁺	70.99(0.0)	70.97(0.0)	70.83
	FeSO ₄	28.23(0.0)	27.96(0.0)	27.95
	Fe ³⁺	0.0 (2.5)	0.0 (0.0)	0.0
	FeOH ²⁺	0.0 (11.0)	0.0 (3.2)	0.0
	FeOH ₂ ⁺	0.0 (3.4)	0.0 (0.0)	0.0
	FeF ²⁺	0.0 (36.4)	0.0 (32.6)	0.0
	FeF ₂ ⁺	0.0 (18.4)	0.0 (47.0)	0.0
	FeF ₃	0.0 (0.0)	0.0 (3.6)	0.0
	FeSO ₄ ⁺	0.0 (23.8)	0.0 (9.8)	0.0
	Fe(SO ₄) ₂ ⁻	0.0 (3.2)	0.0 (1.6)	0.0
	K	K ⁺	97.07(97.1)	97.15(96.5)
KSO ₄ ⁻		2.93(2.9)	2.85(3.5)	2.85
Li	Li ⁺	98.15(98.2)	98.20(97.8)	98.20
	LiSO ₄ ⁻	1.85(1.8)	1.80(2.2)	1.80
Mg	Mg ²⁺	68.48(72.1)	64.71(66.8)	64.77
	MgSO ₄	35.36(27.9)	35.08(33.1)	35.16
Mn	Mn ²⁺	71.53(71.7)	71.72(66.4)	71.69
	MnSO ₄	28.44(28.3)	28.25(33.6)	28.29
Na	Na ⁺	97.88(97.9)	97.93(97.5)	97.94
	NaSO ₄ ⁻	2.12(2.1)	2.06(2.5)	2.06
Ni	Ni ²⁺	69.59(70.2)	69.78(64.8)	69.77
	NiSO ₄	30.34(29.8)	30.14(35.2)	30.18
Pb	Pb ²⁺	43.19(43.9)	43.48(37.8)	43.45
	PbSO ₄	54.31(53.7)	54.15(59.2)	54.21
	Pb(SO ₄) ₂ ²⁻	2.37(2.4)	2.26(2.9)	2.26
Se	H ₂ SeO ₃	23.46(0.0)	25.68(0.0)	2.80
	HSeO ₃	76.54(0.0)	74.32(0.0)	97.20
	SeO ₄ ⁺	0.0 (95.0)	0.0 (94.9)	0.0
	HSeO ₄ ⁻	0.0 (3.0)	0.0 (3.5)	0.0
	MnSeO ₄	0.0 (1.9)	0.0 (1.5)	0.0
Si	H ₄ SiO ₄	100 (100)	100 (100)	100
Sr	Sr ²⁺	68.93(100)	69.16(100)	69.13
	SrSO ₄	31.07(0.0)	30.84(0.0)	30.87
Zn	Zn ²⁺	64.09(64.8)	64.37(58.7)	64.35
	ZnSO ₄	33.59(33.0)	33.42(38.3)	33.47
	Zn(SO ₄) ₂ ²⁻	2.27(2.3)	2.16(2.9)	2.16
pH		3.19	3.14	4.22

Table 4. Saturation index of solutions with respect to some minerals after 2 week reaction; (1) illite-reacted solution, (2) halloysite-reacted solution, respectively.

species	mine water	(1)	(2)
goethite	2.33	1.10	2.92
ferrihydrite	-3.56	-4.80	-2.97
Al(OH) _{3(aq)}	-8.55	-9.01	-4.70
gibbsite	-5.86	-6.32	-2.01
quartz	0.41	0.42	0.56
SiO _{2(aq)}	-0.89	-0.85	-0.71
chalcedony	-0.02	-0.01	0.13
crystalite	0.02	0.03	0.17
alunite	-10.3	-12.08	-2.79
barite	-0.06	0.22	-0.26
gypsum	-0.45	-0.47	-0.46
anhydrite	-0.67	-0.69	-0.68
celestite	-1.45	-1.41	-0.85
K-jarosite	-5.27	-9.35	-7.51
fluorite	-0.55	0.32	-1.25
arsenolite	-44.19	-51.08	-64.27

간 변함을 알 수 있다. 광산폐수의 초기 pH는 3.19인데, 광물과 30분간 반응시킨 후의 pH는 일라이트가 3.26, 할로이사이트는 3.97를 보이며, 2주간 반응시킨 후의 pH는 일라이트가 3.14, 할로이사이트는 4.22로 각각 변한다 (Table 2).

원소들의 speciation

자연수나 토양수의 경우 금속은 일반적으로 자유이온이나 다양한 착화합물로서 존재한다 (Evans, 1989). 그런데 수용액중에 존재하는 개개의 화학종의 유형과 존재비율은 근래에 개발된 평형모델에 관한 여러 가지 프로그램을 사용하면 쉽게 알 수 있다. 본 연구에서는 WATEQ4F (Ball and Nordstrom, 1991) 와 MINTEQA2 (Allison et al., 1991) 를 사용하여 화학종을 계산하였다. 그런데 이 두 프로그램의 열역학 데이터 자체가 약간 상이한 부분이 있기 때문에 계산결과도 서로 차이가 날 뿐만 아니라 계산에 고려된 화학종의 갯수와 종류도 다를 수 있다. Table 3은 광산폐수의 초기 용

액, 2주간 반응시킨 후의 잔류용액속에 존재하는 대표적인 화학종과 그 함량비율을 각각 계산한 것이다. 이 두 종류의 프로그램으로 speciation을 계산한 결과에 따르면 존재하는 화학종의 종류와 함량비율은 두 프로그램간에 대체로 유사한 정도를 보여주고 있다. 광산폐수의 초기 용액에서는 Al은 AlF_2^+ , As는 $H_2AsO_4^-$, Ba는 $BaSO_4$, Cd는 $CdSO_4$, 그리고 Ca, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Sr, Zn 등은 대개 자유이온상태로 존재한다. 한편, 2주간 일라이트, 할로이사이트와 반응시킨 용액의 화학종들과 그 함량비의 변화를 보면 광산폐수의 초기용액의 것들과 별로 차이를 보여주지 않는다. 이는 화학종들의 안정성뿐만 아니라 흡착에 실질적으로 참여하는 화학종들의 speciation 변화가 미미한 것을 나타낸다. 즉 이와 같이 낮은 pH에서의 흡착반응은 용액속에 존재하는 개개의 화학종들이 초기상태와 비슷한 비율로 흡착되고 있음을 의미하는 것이다.

포화지수 (saturation index)

포화지수는 광물의 용해도 (K_{so})와 이온의 활동도적 (IAP, ion activity product)간의 관계를 $SI = \log(IAP/K_{so})$ 로 표시하는데 이를 통하여 용액중에 존재하는 화학종을 포함하는 특정한 광물의 불포화, 평형, 및 과포화 상태를 알 수 있다. 본 광산폐수의 초기 용액, 2주간 광물과 반응을 시킨 용액에 관한 포화지수를 보면 Table 4와 같다. 반응전, 후에 걸쳐 goethite, 석영, cristobalite는 대상용액에서 계속 포화상태를 나타내고 있다. 특히 일라이트와 반응시킨 용액의 경우는 fluorite, barite가 새로 침전하고 있으며, 할로이사이트와 반응시킨 용액에서는 모든 실리카 종들의 침전이 일어남을 보여주고 있다. 이러한 현상은 이들 성분이 용액 자체내에서 과포화상태에 도달함을 의미하는데 그 이유로서는 기존의 광물로부터 용해되어 나온 성분들의 활동도가 증가하였기 때문인 것으로 보인다. 수용액에서 금속의 용동성은 용액의 pH에 크게 좌우되지만 각 금속원소마다 다른 정도로 영향을 받는다. 중금속 양이온의 용해도는 pH가 낮을수록 증가한다 (Basta and Tabatabai, 1992).

Table 5. Adsorption percentage of elements onto minerals as a function of time.

element	illite				halloysite			
	1 hour	2 day	1 week	2 week	1 hour	2 day	1 week	2 week
Al	3.33	5.94	-422.80	7.13	-9.98	-8.55	-89.79	4.04
As	73.78	47.57	59.73	98.65	51.98	68.11	78.38	98.92
Ba	-6.56	-95.08	-95.08	-90.16	24.59	39.34	45.08	37.70
Ca	-1.31	1.43	1.89	4.00	-5.14	-1.85	2.32	2.32
Cd	1.60	-0.80	14.40	8.80	7.20	9.60	16.80	14.40
Co	-10.62	-11.50	-5.31	-2.30	-2.65	47.79	74.96	80.80
Cr	-79.49	67.95	-137.18	-73.08	67.95	67.95	-34.62	16.67
Cs	-14.71	-419.12	-429.41	-458.82	47.06	48.53	55.88	41.18
Cu	10.32	-10.89	63.01	0.29	96.56	97.42	99.34	98.97
Fe	41.93	59.94	85.40	91.93	73.29	77.02	99.07	99.69
Ge	41.22	52.69	74.91	82.08	63.80	73.84	82.08	82.08
K	69.09	69.72	68.45	68.45	87.07	88.33	90.54	87.38
Li	-18.60	-16.30	-4.35	0.24	74.40	77.29	81.64	83.45
Mg	1.01	1.01	4.44	4.64	-1.61	0.40	4.44	4.03
Mn	-0.45	0.90	8.07	8.07	0.45	3.59	9.42	10.76
Na	5.21	7.29	9.38	12.50	-11.46	-6.25	-1.04	-2.08
Ni	-10.03	-5.54	-0.28	1.04	-2.08	3.11	16.51	26.19
Pb	48.05	-52.96	-8.23	-22.66	82.83	89.61	85.57	20.63
Se	13.82	19.51	18.70	18.70	47.97	47.97	18.70	18.70
Si	0.62	1.86	2.48	-1.86	-21.74	-37.27	-41.61	-40.99
Ti	3.57	1.79	-44.05	46.43	-1.19	-4.76	25.60	47.62
Zn	4.17	4.17	29.67	30.17	62.50	91.67	94.58	92.92

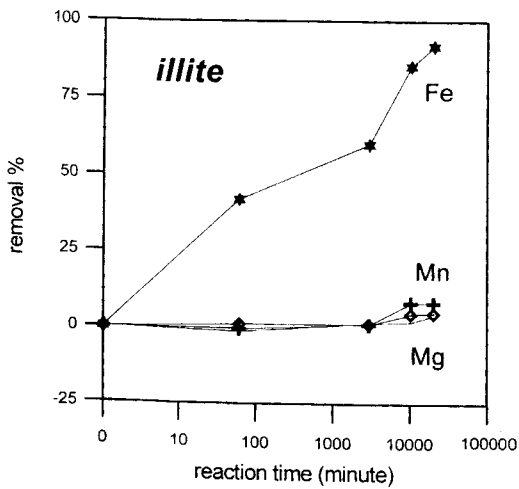


Fig. 1. Adsorption of major elements onto illite a function of time.

광물별 흡착특성

일라이트

본 실험에 사용된 일라이트를 EPMA로 분석한 후, 화학조성을 토대로 계산한 구조화학식은 $(K_{0.91}Na_{0.02}Ca_{0.01}Sr_{0.01}Ba_{0.01})(Al_{1.97}Fe_{0.01}Mg_{0.01}Mn_{0.01})(Si_{3.04}Al_{0.96})O_{10}(OH)_2$ 이다. 이는 층간양이온의 함이 0.96으로서 층간에서의 양이온 교환이 별로 일어나지 않을 것으로 예측되는 수치이다. 일라이트의 경우 층간의 양이온 자리에서 영구전하를 보상하기 위한 흡착, 또는 사면체, 팔면체, 층간 sheet에서 노출된 SiOH, AlOH 등에서 흡착이 일어날 수 있다.

Table 5와 Fig. 1, Fig. 2는 반응시간에 따른 대표적인 성분들의 흡착, 제거율을 퍼센트로 나타낸 것이다. 일라이트의 흡착결과에 따르면 시간에

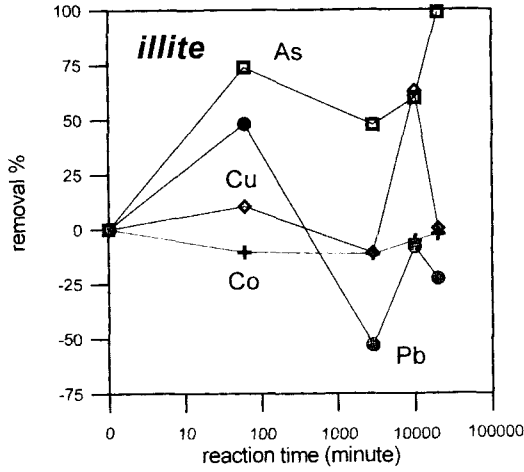


Fig. 2. Adsorption of trace elements onto illite as a function of time.

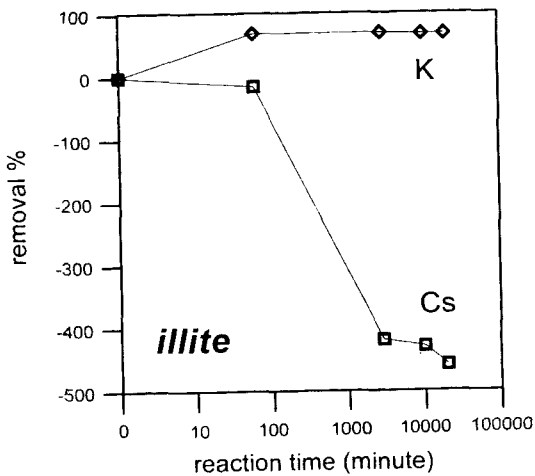


Fig. 3. The exchange relationship between K and Cs in illite as a function of time.

따라서 각 성분들은 흡착정도가 다양함을 보인다. 그러나 전반적인 흡착효율은 몇몇 성분을 제외하면 그다지 높지 않다. 반응 1시간 후에는 미량원소의 경우 As>Pb>Ge>Se>Cu>Zn>Ti>Cd>Co>Ni>Cs>Li>Cr이며, 주원소의 경우 K>Fe>Na>Al>Mg>Si>Mn>Ca의 순으로 흡착이 일어난다. 반응 2주 후에는 미량원소의 경우 As>Ge>Ti>Zn>Se>Cd>Ni>Cu>Li>Co,

Pb, Cr, Ba>Cs이며, 주원소의 경우는 Fe>K>Na>Mn>Al>Mg>Ca>Si의 순으로 흡착이 일어난다. 한편 일라이트는 반응시간이 경과함에 따라 층간자리에서 K와 Cs간의 치환이 일어나는데 반응 1시간 후부터 K의 흡착이 거의 변화가 없다가 나중에는 도리어 약간 감소하며, 용액중의 Cs의 농도는 초기보다 매우 증가한다 (Fig. 3). 이는 구조내에 K를 포함한 층간양이온의 함량이 거의 포화상태에 도달하여 더 이상 격자내로 이들을 수용할 수 없기 때문에 시간이 지날수록 Cs는 도리어 탈착(desorption) 되기 때문인 것으로 보인다.

할로이사이트

할로이사이트는 카올리나이트와 동일한 화학조성과 구조를 가진다. 영구전하는 사면체 자리에서 Al^{3+} 이 Si^{4+} 를 동형치환함으로써 발생하게 되는데 영구전하 자리에서 Al^{3+} 과 H^+ 를 고려할 때 표면에서의 흡착은 미미하다 (Bolland et al., 1976). 그렇기 때문에 카올린 광물에 대한 흡착은 노출된 Al, Si 및 능에서 주로 일어나는데 표면전하의 성격 뿐만 아니라 능에서의 Si, Al 간의 상호작용에 의하여 흡착이 영향을 받게 된다 (Bolland et al., 1976; Schulthess and Huang, 1990). 카올린 광물은 영구전하 이외에도 변이 전하를 가지는데 이 중에서 변이전하는 산성에서 pH가 증가할수록 감소한다 (Bolland et al., 1980).

Fig. 4와 Fig. 5는 반응시간에 따른 대표적인 성분들의 흡착, 제거율을 퍼센트로 나타낸 것이다. 할로이사이트의 흡착결과에 따르면 1 시간 후에는 미량원소의 경우는 Cu>Pb>Li>Ge>Cr>Zn>As>Ba>Ti>Cd>Co, 주원소의 경우는 Fe>K>Mn>Mg>Ca>Al>Na>Si 등의 순인데 Mg, Ca, Al, Na, Si는 용액중의 농도가 오히려 증가한다. 또한 2 주 후에는 미량원소의 흡착순서는 Cu>As>Zn>Li>Ge>Co>Ti>Ba>Ni>Pb>Cr>Cd>Se 이고, 주원소의 경우는 Fe>K>Mn>Al>Mg>Ca>Na>Si의 순으로 흡착이 일어난다. 음이온의 경우 흡착정도는 일반적으로 pH가 증가할수록 커지는데 본 실험의 경우는 강산성이므로 흡착특성은 거의 관찰되지 않으며 또한 원소에 따른 흡착의 선택성이 뚜렷하지 않다. Cu는 할로

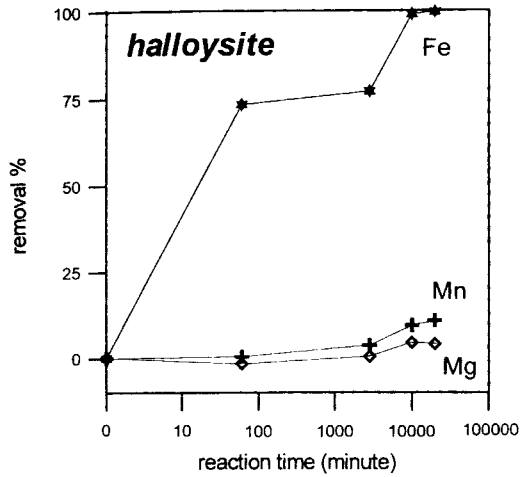


Fig. 4. Adsorption of major elements onto halloysite as a function of time.

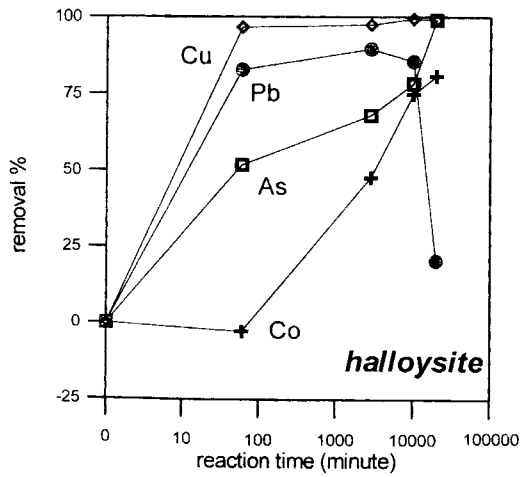


Fig. 5. Adsorption of trace elements onto halloysite as a function of time.

이사이트에 대해서 시간에 관계없이 흡착율이 가장 높게 나타난다. 그런데 카올리나이트에 대한 Cu의 흡착은 대부분의 치환자리를 Al이 차지하고 있기 때문에 미미하지만, 표면의 Al이온을 $H_3O^+ - Na^+$ 가 치환하는 경우에는 치환에 대한 Cu의 친화력이 매우 높다고 한다 (McBride, 1978). 카올린 광물의 흡착정도는 pH에 따라서 약간 다른데 Ked-

ziorek and Bourg (1996)에 따르면 pH 4에서 흡착순서는 Pb>Ni>Cd순이며, Spark et al.(1995)은 pH 4에서 Zn>Co>Cd의 순으로 흡착이 일어나고, pH 4.5에서 Zn>Co>Cd순으로 흡착되는데 초기에는 카올린의 영구 음전하 자리에 먼저 흡착되며, 이후에는 점차 변이전하자리에 흡착이 일어난다고 한다. 본 할로이사이트의 경우 pH가 4.2에서 흡착정도는 Cu>Zn>Co>Cd의 순이므로 Spark et al. (1995)의 결과를 참고하면 주로 영구음전하에서 흡착이 발생함을 유추할 수 있다. Table 5에 따르면 Al과 Si의 흡착제거율은 반응초기부터 대부분이 음의 값을 보이는 것으로 보아 할로이사이트로부터 이들 성분들이 용해되어 빠져 나와 용액속에 이들의 성분의 농도를 증가시키는데, 반응 1주 후에는 탈착율이 최고치를 기록하였다. Al은 2주 후에 이르러서는 4%의 흡착제거율을 보이지만, Si는 여전히 41%의 탈착율을 나타낸다. 일반적으로 강산성에서 Al의 용해도는 Si에 비하여 상대적으로 크기 때문에 Al의 이동도가 훨씬 높으며 강산성하에서 표면의 Al의 용해정도는 시간에 따라 증가한다 (Wieland and Stumm 1992). 그런데 낮은 pH에서 Al의 용해도가 크기 때문에 이 광물의 표면적 특성에 영향을 준다면 흡착특성도 달라지게 될 수 있다. 즉 용해된 Al이 침전하는 경우에 흡착 표면의 특성이 변하게 된다. 이 Al이 흡착자리에 대해서 다른 2가 양이온과 경쟁을 할 가능성이 있다. speciation 계산결과에 따르면 Si는 전적으로 H_4SiO_4 로만 존재하기 때문에 계속 수화된 상태를 유지하려고 하며 따라서 이들이 할로이사이트에 흡착이 되기가 더욱 어려운 것으로 보인다.

흡착메카니즘

반응 후의 용액의 농도변화는 흡착정도와 직결된다. 일반적으로 금속원소의 흡착반응을 해석하는데 있어서 금속원소의 용해도적이 크면 침전이 일어날 수 있으므로 정확하게 흡착된 양을 측정하기가 어렵다. 그렇지만 평형상수를 통한 speciation 계산 결과에 따르면 본 실험에서와 같은 강산성인 조건에서는 대부분의 원소들은 자유이온상태로 우세하

계 존재한다 (Table 3).

광물의 표면전하와 pH는 밀접한 관계를 갖는데 광물의 표면전하가 0이 되는 pH 즉 pH_{ZPC} (zero point of charge)이 흡착에 중요한 변수이다. 광물과 반응시 수용액의 pH는 광물의 표면전하가 0이 되는 방향으로 pH가 증가 또는 감소하게 된다. Motta and Mirand (1989)에 따르면 pH_{ZPC} 는 일라이트가 9.6, 카올리나이트는 4.5이다. 본 실험 뿐만 아니라 기존의 연구에서는 할로이사이트의 pH_{ZPC} 값은 아직 알려져 있지 않다. 한편 석영의 P_{ZPC} 은 2.8-3.0 범위이며 Al_2O_3 의 P_{ZPC} 은 7.8이다 (Stumm, 1992). 따라서 이 둘의 혼합비를 이용하여 ZPC를 계산하기도 하나 이들의 조합에 의한 ZPC는 Al 그룹이 pH에 보다 민감하게 변하므로 Al_2O_3 의 기여도가 더 우세하다 (Sparks, 1995). 할로이사이트는 구조적으로 함께 카올린 광물에 속하므로 pH_{ZPC} 가 카올리나이트와 서로 비슷하다고 볼 수 있다.

흡착의 형태에서 outer-sphere 착화합물은 비교적 약한 정전기력이 수화된 양이온과 착화합물 리간드 사이에 형성되는데, 하전된 화학종은 수화된 hydration shell을 가지며 inner-sphere 착화합물은 금속이온과 리간드사이에 공유결합이 형성되어 강한 결합을 이루는 것을 말한다 (Evans, 1989). 이온이 inner-sphere 착화합물 또는 outer-sphere 착화합물을 형성하는 차이는 이온반경, 전하, 물의 배위결합력 및 다른 이온의 특성에 좌우된다 (Dzombak and Hudson, 1995). Inner-sphere 착화합물 (o-plane)은 비교적 단단한 결합을 하여 주위의 이온농도나 pH_{ZPC} 에는 영향을 받지 않는 반면에, outer-sphere 착화합물 (o-plane)은 배경이온의 농도에 민감하게 영향을 받으며 또한 pH_{ZPC} 쪽으로 용액의 pH가 변하게 된다 (Hays and Leckie, 1987). 본 실험에서는 일라이트는 pH변화가 거의 없는 반면에 할로이사이트는 더 증가한 양상을 보여 준다.

흡착반응을 실시한 후 액상으로부터 분리한 광물에 대하여 적외선분광분석을 실시하였는데 이를 토대로 하여 광물과 금속이온과의 결합 형태를 살펴보면 다음과 같다. 일라이트는 적외선 분광분석에

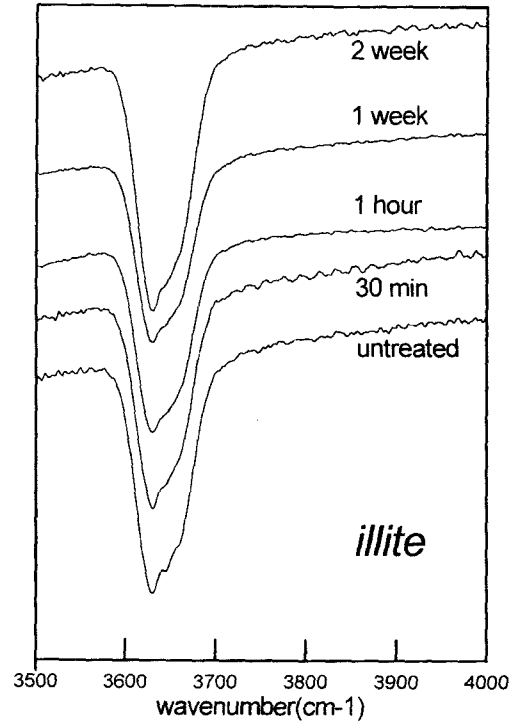


Fig. 6. Infrared spectra of illite reacted with solutions as a function of time.

따르면 OH-stretching bond의 변화는 관찰되지 않는다 (Fig. 6). 이는 흡착이 inner-sphere 착화합물을 형성함을 지시한다. 한편 할로이사이트의 경우 적외선 분광분석 결과에 따르면 반응시간에 따라서 Al-OH 결합의 ν_1 bond (3695 cm^{-1})가 보다 강해짐을 보인다 (Fig. 7). 이는 수산기와 금속원소가 outer-sphere 착화합물을 형성하는 것을 의미한다. 위의 결과를 종합해 보면 일라이트는 inner-sphere 착화합물을 형성하며, 할로이사이트는 outer-sphere 착화합물을 형성한다. 1:1 layer 구조임에도 불구하고 할로이사이트가 2:1 layer 구조인 일라이트보다 흡착능력이 우수한 것은 관찰의 형태 뿐만 아니라 준안정한 (metastable) 상으로 특징지어지는 할로이사이트의 구조적인 특성과 밀접히 관련되는 것으로 보인다.

본 연구에서 원소들의 흡착의 선택성은 이온전위에 의하여 예측된 친화력의 순서와 대체로 비슷하

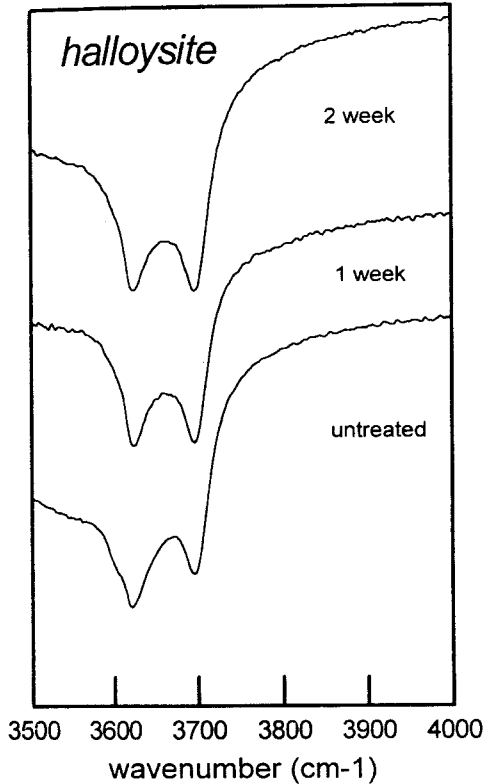


Fig. 7. Infrared spectra of halloysite reacted with solutions as a function of time.

지만 정확히 일치하지는 않는다. 이러한 것은 흡착된 금속결합에서 정전기적 특성이 우세하지 못하기 때문인 것으로 해석된다 (Basta and Tabatabai, 1992). 본 실험과 같이 산성으로 고정된 pH 조건에서는 흡착의 선택성은 또 다른 요소를 고려해야 한다. 왜냐하면 원소의 특성에 따라서 원소의 용해도와 이동도가 다르기 때문이다. 이같은 현상은 각 금속원소의 해리상수 (pKa: dissociation constant) 와 관련되는데 금속원소나 전이금속원소들의 경우 일정한 pH에서는 이온반경과 pKa가 작을수록 흡착이 잘 일어난다. De Boodt (1991)에 따르면 Fe^{3+} >Cr>Cu>Pb>Zn>Cd>Co=Ni>Mn순이다. 또한 Hg>Pb>Cu>Zn>Co>Ni순으로 흡착이 진행된다 (Tiller et al., 1984; Naidu et al., 1997). 이같은 현상은 원소에 대한 pKa의 값이 실험자

다 약간씩 다른데 기인하지만 일반적으로 pKa는 금속원소의 침전이 시작되기 위하여 요구되는 임계 pH에 관한 정보를 준다. 즉 Fe의 경우 침전이 일어나는 pH가 가장 낮으며 따라서 보다 강산성에서도 이온상태를 유지하려는 경향이 커서 결과적으로 흡착에 가장 유리한 것이다.

금속흡착에 영향을 주는 또 다른 중요한 요소로는 동일한 흡착자리에 대해서 금속이온과 다른 화학종간의 경쟁관계이다. 본 실험과 같은 자연계의 다성분 (multicomponent) 시스템에서는 동일한 전하를 갖는 이온은 용액중의 각 이온의 활동도에 따라서 흡착되려는 경향을 가진다. 금속원소의 초기 농도가 높을수록 흡착자리에서의 금속간의 경쟁은 유리하며 농도비에 따라서 각 금속원소들간의 흡착정도의 차이가 커진다. 즉 원래부터 높은 농도로 존재하는 이온일수록 낮은 농도의 이온보다 흡착에 훨씬 유리하다. 주원소의 경우 Fe의 흡착성이 가장 큰 데, 실험에 사용된 폐수와 같이 낮은 pH 범위에서 Fe의 높은 초기농도는 흡착에 대한 이온 경쟁에서 가장 유리하기 때문에 실험에 사용된 광물마다 가장 높은 흡착력을 보인다.

본 실험에서와 같은 강산성 조건에서는 대부분의 원소들의 용해도가 크기 때문에 본격적인 흡착반응은 진행되기 어려우며 수소이온 또한 별로 소모되지 않는다. 대신에 용해도가 높기 때문에 기존의 금속원소들은 광물로부터 빠져 나오므로 용액에서 이들의 성분이 증가하기도 한다. 따라서 시간에 따른 뚜렷한 흡착경향은 몇몇 원소의 경우 관찰되지 않고 도리어 탈착 (desorption) 현상이 일어난다. 그러나 전부 탈착되지 않는 것은 가역반응에 비하여 역반응이 진행되기 위하여 요구되는 활성화에너지가 더 크기 때문이다 (Sparks, 1995).

pH가 낮은 경우 결합자리에서의 금속원소와 수소이온간에 경쟁이 보다 증가하게 된다. 산성폐수는 흡착반응 후에는 pH가 약간만 상승하였는데 이는 고농도로 존재하는 중금속 원소들이 우선적으로 흡착되기 때문에 수소이온은 용액내에 그대로 머물러 있는 것으로 보인다. 이같은 현상은 반응이 진행됨에 따라 중금속 원소의 농도가 감소하는 현상과 잘 일치한다. 전반적으로 볼 때, 효율적인 흡착

제거 현상은 Fe, As, Cu, K 이외에는 거의 관찰되지 않는다. 이는 본 실험과 같은 강산성조건에서는 용액중의 수소이온의 농도가 높기 때문에 대부분의 중금속원소의 흡착은 경쟁적으로 일어나기 어려움을 지시하는 것이다.

pH가 높은 조건에서는 수소이온의 농도가 감소하여 중금속원소의 경쟁력이 상승하기 때문에 흡착능력이 증가할 수 있다. 따라서 강산성수내에 존재하는 중금속원소들을 효과적으로 제거하기 위하여서는 단순히 흡착제를 이용하는 것보다는, 일단 탄산염 같은 중화제를 이용하여 pH를 어느 정도 상승시킨 후에 흡착능력이 뛰어난 흡착제를 사용하는 것이 효과적일 것으로 판단된다.

결 론

금속광산에서 유출되는 산성폐수내의 금속원소와 일라이트, 할로이사이트를 대상으로 한 흡착결과를 보면 광물마다 다양한 흡착특성을 보여 준다. 산성조건이므로 짧은 시간내에 흡착반응은 많이 일어나지 않으며, 경우에 따라서는 오히려 광물의 성분들이 용해되어 빠져 나와 용액중의 특정성분의 농도가 증가하기도 한다. 하지만 대부분의 경우는 반응시간이 길어질수록 흡착은 점진적으로 진행된다. 일라이트는 inner sphere 착화합물을 형성하며, 할로이사이트는 outer sphere 착화합물을 형성한다. 강산성 조건에서 원소의 흡착선택성은 용액중에 존재하는 원소의 초기농도와 해리상수에 주로 영향을 받는다.

사 사

본 연구는 추창오에 대한 학술재단 박사후 연구지원 (1996. 9~1997. 8) 프로그램에 의하여 일부 수행되었으며 이에 감사를 드린다. 실험과정 동안에 도와준 서울대학교 지질과학과 석사과정의 장세정嬢과 안동대학교 지구환경과학과 석사과정 이병운, 김영환 君에게도 감사드린다.

참 고 문 헌

- Allison, J. D., Brown, D. S., and Novogradac, K. J. (1991) MINTEQA2/PRODAFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems (EPA/600/3-91/021). US Environmental Protection Agency, Athens, GA.
- Ball, J. W. and Nordstrom, D. K. (1991) User's manual for WATEQ4F, with revised thermodynamic database and test cases for calculating speciation of minor, trace and redox elements in natural waters, USGS, Open File Rep. 91-183, 189 p.
- Basta, N. T. and Tabatabai, M. A. (1992) Effecting of cropping systems on adsorption of metals by soil : III. competitive adsorption. *Soil. Science*, 153, 331-337.
- Bolland, M. D. A., Posner, A. M., and Quirk, J. P. (1976) Surface charge on kaolinites in aqueous suspension. *Aus. Jour. Soil Res.* 14, 197-216.
- Bolland, M. D. A., Posner, A. M., and Quirk, J. P. (1980) pH-independent and pH-dependent surface charge on kaolinite. *Clay. & Clay Min.* 28, 412-418.
- De Boodt, M. F. (1991) Application of the sorption theory to eliminate heavy metals. In *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*. Bolt, G. H., De Boodt, M. F., Hayes, M. H. B., McBride, M. B. and De Stooper, E. B. A. (eds.), 293-320p.
- Dzombak, D. A. and Hudson, J. M. (1995) Ion exchange: The contributions of diffuse layer sorption and surface complexation. In *Aquatic chemistry: interfacial and interspecies processes*. Huang, C. P., O-Melia, C. R., Morgan, J. J.

- (eds.) ACS series 244. p. 59-94.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W., and Tang, H. (1997) Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Jour. Colloid Interface Sci.* 187, 232-242.
- Evans, L. J. (1989) Chemistry of metal retention by soils. *Environ. Sci. Technol.* 23, 1046-1056
- Farrah H. and Pickering, W. F. (1976) The sorption of copper species by clays. II. Illite and montmorillonite. *Aust. Jour. Chem.* 29, 1177-1184.
- Farrah H. and Pickering, W. F. (1977) The sorption of lead and cadmium species by clays. *Aust. Jour. Chem.* 30, 1417-1422.
- Hays, K. F. and Leckie, J. O. (1987) Modeling ionic strength effects on cation adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Jour. Colloid. Int. Sci.* 115, 564-571.
- Kedziorek, M. A. M. and Bourg, A. C. M. (1996) Acidification and solubilisation of heavy metals from single and dual-component model solids. *Appl. Geochem.* 11, 299-304.
- McBride, M. B. (1978) Copper(II) interactions with kaolinite : Factors controlling adsorption. *Soil. Sci. Soc. Am. Jour.* 52, 947-950.
- McBride, M. B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils.* Oxford University Press. 406p.
- Motta, M. and Miranda, C. F. (1989) Molybdate adsorption on kaolinite, montmorillonite, and illite : Constant capacitance modeling. *Soil. Sci. Soc. Am. Jour.* 53, 380-385.
- Naidu, R., Kookana, r. S., Sumner, M. E., Harter, R. D., and Tiller, K. G. (1997) Cadmium sorption and transport in variable charge soils : a review. *Jour. Environ. Qual.* 26, 602-617.
- Riemsdijk, W. H. and Hiemstra, T. (1993) Adsorption to heterogeneous surfaces. In *Metals in Groundwater.* Allen, H. E., Perdue, E. M. and Brown, D. S. (eds.). Lewis Publishers, 1-36p.
- Shulthess, C. P. and Huang, C. P. (1990) Adsorption of heavy metals by silicon and aluminum oxide surfaces on clay minerals. *Soil. Sci. Soc. Am. Jour.* 54, 679-688.
- Spark, K. M. Wells, J. D., and Johnson, B. B. (1995) Characterization trace metal adsorption on kaolinite. *Eur. Jour. Soil. Sci.* 46, 633-640.
- Sparks, D. L. (1995) *Environmental Soil Chemistry.* Academic Press. 267p.
- Stumm, W. (1992) Chemistry of the solid-water interface : Processes at the mineral-water and particle-water interface. 428p.
- Tiller, K. G., Gerth, J., and Brümmer, G. (1984) The sorption of Cd, Zn, and Ni by soil clay fractions and goethite. *Geoderma* 34, 1-16.
- Wieland, E. and Stumm, W. (1992) Dissolution kinetics of kaolinite in acidic aqueous solution at 25 °C. *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3339-3355.
- Zachara, J. M., Cowan, C. E., Schmidt, R. L., and Ainsworth, C. C. (1988) Chromate adsorption by kaolinite. *Clays and Clay Minerals* 36, 317-326.