

자철석의 비소에 대한 흡착특성 연구

Study on Adsorption Characteristics of Arsenic on Magnetite

정 현 수(Hyeon-Su Jeong) · 이 우 춘(Woo Chun Lee) ·
조 현 구(Hyen Goo Cho) · 김 순 오(Soon-Oh Kim)*

경상대학교 자연과학대학 지구환경과학과 및 기초과학연구소
(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science,
Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

요약 : 토양과 지하수의 비소 오염은 최근 심각한 환경문제들 중 하나로 대두되고 있으며, 이러한 비소 오염은 다양한 자연적 또는 인위적 원인으로 인하여 발생할 수 있다. 지중에서 비소의 거동은 철, 망간, 알루미늄 등과 같은 여러 종류의 산화물 또는 수산화물들과 점토광물에 의하여 영향을 받고, 특히 이 중에서 철 (산)수산화물이 가장 효과적으로 비소를 제어하는 것으로 알려져 있다. 이에 본 연구에서는 철산화물의 일종인 자철석의 비소 흡착 특성을 연구하였다. 자철석이 비소의 화학종(5가와 3가 비소)에 따라서 어떠한 흡착 특성을 나타내는지 알아보기 위하여 비소 흡착에 주요하게 영향을 줄 수 있는 자철석의 물리화학적 특성들을 측정하고, 평형론적 실험과 반응속도론적 실험을 병행하여 수행하였다. 비소 흡착제로 사용하기 위하여 실험실에서 합성한 자철석의 영전하점(point of zero charge, PZC)과 비표면적은 각각 6.56과 16.6 g/m²로 다른 철 (산)수산화물들에 비해 상대적으로 낮은 값들을 나타냈다. 두 비소 화학종과 자철석의 평형실험 결과, 3가 비소가 5가 비소보다 더 많이 흡착되는 것으로 조사되어, 3가 비소가 흡착제로 사용된 자철석과 더 높은 친화력을 가지는 것으로 나타났다. 3가 비소는 pH 7에서, 5가 비소는 pH 2에서 흡착량이 가장 높았으며, 5가 비소의 경우 pH가 증가함에 따라 자철석의 표면과 전기적 반발력으로 인해 그 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 pH에 따른 자철석의 표면전하의 변화와 비소의 화학적 형태 등이 비소를 제어하는데 있어서 중요한 인자로 고려되어야 한다는 것을 지시한다. 시간에 따른 흡착 반응연구에서는 5가 비소가 3가 비소보다 더 빠르게 흡착됨을 알 수 있었으나, 비소의 화학적 존재형태에 관계없이 모두 4시간 이내에 평형 흡착에 도달하였다. 또한, 반응속도 실험결과를 지금까지 제안된 다양한 반응속도 모델들과 비교하였을 때, power function과 elovich 모델이 본 연구에서 사용된 자철석과 비소의 흡착을 가장 잘 묘사하는 것으로 나타났다.

주요어 : 3가 비소(아비산염), 5가 비소(비산염), 자철석, 흡착 평형론, 흡착 반응 속도론

ABSTRACT : Arsenic contamination in soil and groundwater has recently been one of the most serious environmental concerns. This arsenic contamination can be originated from natural or anthropogenic sources. It has been well known that arsenic behavior in geo-environmental is controlled by various oxides or hydroxides, such as those of iron, manganese, and aluminum, and clay minerals. Among those, particularly, iron (oxy)hydroxides are the most effective scavengers for arsenic. For this reason, this study characterized arsenic adsorption of magnetite which is a kind of iron oxide in nature. The physicochemical features of the magnetite were investigated to evaluate adsorption of arsenite [As(III)] and arsenate [As(V)] onto magnetite. In addition to experiments on adsorption equilibria, kinetic

*교신저자: sokim@gnu.ac.kr

experiments were also conducted. The point of zero charge (PZC) and specific surface area of the laboratory-synthesized magnetite used as an arsenic adsorbent were measured 6.56 and 16.6 g/m², which values seem to be relatively smaller than those of the other iron (oxy)hydroxides. From the results of equilibria experiments, arsenite was much more adsorbed onto magnetite than arsenate, indicating the affinity of arsenite on magnetite is larger than arsenate. Arsenite and arsenate showed adsorption maxima at pHs 7 and 2, respectively. In particular, adsorption of arsenate decreased with increase in pH as a result of electrical repulsion caused by anionic arsenate and negatively-charged surface of magnetite. These results indicate that the surface charge of magnetite and the chemical speciation of arsenic should be considered as the most crucial factors in controlling arsenic. The results of kinetic experiments show that arsenate was adsorbed more quickly than arsenite and adsorption of arsenic was investigated to be mostly completed within the duration of 4 hours, regardless of chemical speciation of arsenic. When the results of kinetic experiments were fitted to a variety of kinetic models proposed so far, power function and elovich model were evaluated to be the most suitable ones which can simulate adsorption kinetics of two kinds of arsenic species onto magnetite.

Key words : As(III) (arsenite), As(V) (arsenate), magnetite, adsorption equilibria, adsorption kinetics

서 론

전 세계적으로 비소는 인간을 비롯한 모든 생명체에 심각한 환경문제를 낳고 있다. 비소에 의한 오염은 대부분 자연적 현상인 광물들의 풍화 작용 및 지구화학적 환경변화 중 환원 조건에서 용출 되어 지하수 공급체계로 흘러나와 비롯된 오염문제와 광산 활동과 농약 석탄재, 산업 폐수 등의 인간 활동에 의해서 빈번하게 발생하고 있다(Grossl *et al.*, 1997; Manning and Goldberg, 1997). 우리나라 또한 금, 은 광산을 포함하는 금속광산의 폐광 이후 적체 되어 있던 광산 찌꺼기(광미)와 갱내수 등의 유출로 인하여 비산염과 아비산염 형태의 비소들로 인해 주변지역의 비소 오염이 심각한 것으로 알려져 있다(안주성 외, 2003; 2005). 비소의 화학적 특성 중 토양 및 지하수의 환경에서의 지구화학적 거동에 중요한 역할을 하는 것이 비소의 산화상태이다. 토양 및 자연수 등의 환경 매체 내 비소는 아비산이온(+3, arsenite) 또는 비산이온(+5, arsenate)의 산화 음이온(oxyanion)의 두 형태 사이에 변화가 자유롭고, 결과적으로 두 형태가 공존하게 되지만, 일반적인 자연환경의 산소 수준에서는 비산이온이 열역학적으로 더 안정된 형태로 존재하는 것으로 알려져 있다(Stumm, 1992; Raven *et al.*, 1998; Inskeep *et al.*, 2002). 비소의 독성은 산화상태와 유기, 무기 형태의 분급의 정도에 의존하여 변하며, 아비산이온의 형태가 용해도와 이동도에 있어서 비산이온보다 높으며, 독성 또한 20~60배 이상 높은 것으로 알려져 있다(Raven *et al.*, 1998;

과학기술부, 2005). 비소의 화학적인 성질을 이용한, 공침과 흡착은 비소제거의 대표적인 기술들이며, 가장 경제적인 기술로 이용되고 있다. 주로 철 (산)수산화물을 이용한 비소 제거기술이 많이 이용되고 있으며, 최근에는 망간산화물을 이용한 비소 산화, 그리고 아연산화물, 코발트 산화물, 영가철 등에 의한 비소의 흡착연구가 활발히 수행되고 있다. 또한, 영가철을 이용할 때 발생하는 문제점을 해결하기 위해, 영가철의 산화에 의해 생성되는 2가 철과 3가 철 등의 철 (산)수산화물을 이용하여 비소를 안정화시키는 기술들이 연구되고 있다(Manning *et al.*, 2002; Dixit and Hering, 2003; 고일원 외, 2004; 2005; 고경석 외, 2006; 정영일 외, 2006; 2007; 김순오 외, 2007; Jung *et al.*, 2007; Kim *et al.*, 2007; Gimenez *et al.*, 2007; Jonsson *et al.*, 2008). 이에, 본 연구에서는 자연 상에 존재하는 철산화물의 일종인 자철석이 비소의 거동에 미치는 영향을 파악하기 위하여 자철석에 대한 비소의 흡착특성을 연구하였다. 이를 위해 비소의 흡착에 영향을 미칠 수 있는 자철석의 주요한 물리화학적 특성들을 측정하였으며, 평형론과 반응속도론적인 관점에서 비소 화학종별 흡착특성을 고찰하였다.

실험재료 및 방법

자철석의 제조 및 특성 분석

본 연구에 사용된 순수한 자철석(magnetite, Fe₃O₄)의 합성은 Schwertmann & Cornell (2000)

이 제안한 방법을 이용하여 실험실에서 합성하였다. 합성방법을 요약하면 다음과 같다. 먼저 1 L의 비이커에 900 mL의 증류수에 $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 35.79 g을 녹인 후, 0.45 μm 필터를 이용하여 여과한 후, 산소를 100 mL/min로 계속하여 주입하였다. pH미터를 설치하고, pH가 7~8에서 안정을 찾을 때까지 1 M의 NaOH를 이용하여 pH를 맞춘 후, 산소의 양을 유지하며, 1시간 동안 교반하였다. 이후, 전해질 제거를 위하여 증류수를 이용하여 3회 이상 세척과정을 반복하고, 7,000 rpm에서 5분간 원심분리하여, 상등액과 고형물을 분리한 후 40°C에서 완전건조 시킨 후 산소와의 접촉을 막기 위해 실험수행 전까지 데시케이터에 보관하였다.

흡착제로 사용된 자철석의 기본적인 물리화학적 특성을 조사하기 위하여 다양한 분석을 실시하였다. 먼저 합성된 자철석을 광물학적인 관점에서 확인하기 위하여 X선 회절 분석을 수행하였으며, 합성된 자철석의 화학 조성과 형태상의 특성을 조사하기 위하여 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산분광기(EDS)를 이용하여 분석하였다. 흡착제로서의 중요한 특성인 자철석의 비표면적과 영전하점(point of zero charge, PZC) 등을 측정하였다. 뿐만 아니라 자철석의 흡착제로서의 안정성을 검토하기 위하여 pH 변화에 따른 자철석의 용해도 실험을 실시하였다. 자철석의 기본특성들에 대한 분석은 건조된 시료를 200 mesh체로 전처리한 후 얻은 분말시료를 이용하여 수행하였다. X선 회절분석은 경상대학교 지구환경과학과가 보유한 Siemens D5005 X-ray Diffractometer (40 kV, 35 mA, 주사속도: 0.01°/sec, 주사시간 : 4 h 43 min)를 사용하였으며, 철에 강하게 흡수되는 $\text{CuK}\alpha$ 주사선을 대신하여 $\text{CoK}\alpha$ 주사선을 이용하였다. 합성된 자철석의 조직 특성과 화학적 조성 분석은 경상대학교 공동실험실습관의 SEM (Philips XL30S FEG, Netherlands)과 EDS (Jeol JSM-6380LV, Japan)을 이용하여 수행하였다. 그리고 자철석의 비표면적은 경상대학교 공동실험실습관에서 미세 기공 물리흡착 분석기(micropore physisorption analyzer, ASAP-2020M 모델, Micromeritics사, 미국)를 이용하여 분석하였다.

자철석의 영전하점(Point of Zero Charge, PZC) 측정

합성된 자철석의 표면전하 측정은 표면과 수용

액 사이의 지구화화적인 반응을 이해하는데 매우 중요하다. 이때, 표면전하 성분은 전하 균형의 개념을 근거로 하여 결정되며, 전위차 적정법(Potentiometric titration)을 이용하여 측정하게 된다. 상이한 이온강도 하에서 pH의 변화에 따른 수소 이온과 수산화이온의 흡착량을 측정함으로써 자철석의 표면전하를 측정하는 방법이다. 이때의 pH를 PZSE (Point of Zero salt effect)라 하여, 수소 이온과 수산화 이온의 흡착이 이온강도의 영향을 받지 않는 pH를 의미한다(조현구 외, 2001; Jain *et al.*, 1999; 이상은 외, 1994).

합성된 자철석 1 g을 100 mL의 각기 다른 이온강도 0.001 M, 0.01 M, 0.1 M NaCl 수용액에 넣어 막대자석을 이용하여 충분히 교반시킨 후, 0.1 M 수산화나트륨(NaOH)과 0.1 M 염산(HCl)을 pH 조절용으로 일정량씩 투입하여 평형에 도달하게 하였다. pH의 범위는 2~12까지 측정하였으며, 수산화나트륨(NaOH)과 염산(HCl)의 투입량을 아래의 식에 대입하여 자철석의 표면전하를 계산하였다.

$$\sigma_0 = (C_A - C_B) - (H^+ - OH^-)$$

이 때, σ_0 는 표면전하(mmol/g), $(C_A - C_B)$ 는 HCl과 NaOH 투입량의 차이이며, H^+ 는 10^{pH} , OH^- 는 $10^{-(\text{pK}_w - \text{pH})}$ 가 된다.

pH에 따른 자철석의 용해도 실험

본 연구에 사용된 자철석이 pH 조건에 따라 용해되는 정도를 알아보기 위하여 용해도 실험을 실시하였다. 50 mL 튜브를 이용하여 자철석 0.5 g에 0.01 M NaCl 전해질용액에 0.1 M 수산화나트륨(NaOH)과 0.1 M 염산(HCl)을 이용하여 pH를 2~11까지 조절하여 배경용액을 만들고, 이를 20 mL 주입하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반한 후, 7,000 rpm으로 5분간 원심 분리하여, 상등액을 분석하였다. 흡착실험에서 사용된 고액비(1:40)에서는 자철석이 용해되는 농도가 모두 검출한계 이하로 나타났기 때문에, 용해도 실험에서는 보다 더 악조건에서 흡착제인 자철석의 안정성을 평가하기 위하여 높은 고액비(1:40)를 이용하여 자철석의 용해 여부를 확인하였다.

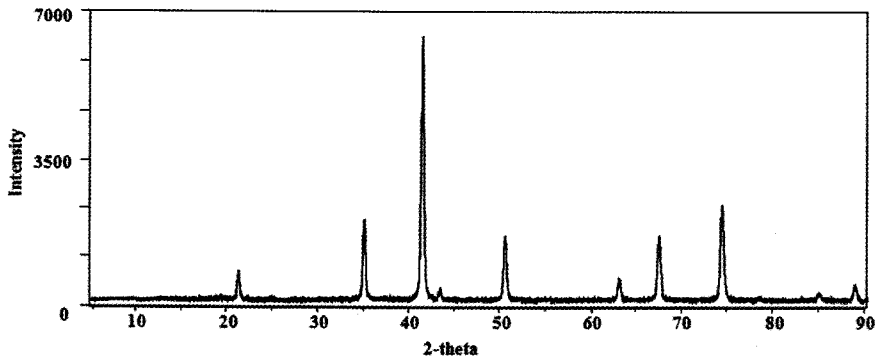


Fig. 1. X-ray diffractogram of magnetite synthesized in the laboratory.

흡착실험

본 연구에서의 흡착실험은 평형론적 흡착특성과 반응속도론적 흡착특성을 규명하기 위하여 수행되었다. 농도에 따른 흡착량을 구하여 흡착 등온식으로 나타내기 위한 평형실험(equilibrium experiments)을 수행 하였으며, pH 변화에 따른 흡착량의 변화를 알아보기 위하여 pH-edge (adsorption envelopes) 실험을 수행하였으며, 위 실험을 바탕으로 시간에 따른 흡착반응을 알아보기 위하여 kinetic 실험을 수행하였다.

흡착실험을 수행하는데 있어 흡착제와 배경용액의 조제, 분석 등의 공통적인 조건들은 다음과 같다. 본 연구에 사용된 흡착제인 자철석은 합성 후 #200 (ϕ 0.074 mm) 체로 체걸음하여 사용하였으며, 전해질 용액은 0.01 M의 NaCl 용액을 사용하였다. 또한 비소 배경용액은 NaAsO_2 와 $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 를 이용하여 조제하였다. pH의 조절용액으로는 0.01 M, 0.1 M, 1 M의 수산화나트륨용액(NaOH)과 염산(HCl)용액을 사용하였으며, 실험의 정확도를 높이기 위하여 모든 시약은 분석용 등급들을 사용하였으며, 3차 초순수(18 M Ω)를 이용하여 모든 용액을 제조하였다. 흡착실험이 끝난 후, 모든 시료는 3,500 rpm으로 5분간 원심분리하고, 0.45 μm 필터를 이용하여 여과하였다. 모든 분석시료는 경상대학교 공동실험실습관의 유도결합플라즈마 분광기(ICP, OPTIMA 5300DV 모델, Perkin Elmer사, 미국)와 흑연로를 장착한 원자흡광광도계(AAS-GF, AA-6800 모델, Shimadzu사, 일본)를 이용하여 분석하였다.

비소와 자철석의 흡착특성을 이해하는데 있어 수행된 평형실험에서는 3가 비소와 5가 비소의

배경용액의 농도는 0.013, 0.067, 0.133, 0.267, 0.400, 0.667, 1.335, 2.669, 4.004, 5.339 6.673 mM이었으며, 이 때 pH는 4, 7, 11로 조절하여 수행하였다. 50 mL의 튜브에 자철석 0.05g과 비소 배경용액 20 mL을 혼합하여 24시간 동안 200 rpm으로 교반 후 여과하여 용액 내 비소의 농도를 분석하였다.

여기에 pH에 따른 흡착 특성을 파악하기 위하여 pH-edge 실험을 실시하였다. 흡착량에 있어서 상대적으로 저농도 0.400 mM과 고농도 6.673 mM를 선택하여 실험을 수행하였다. pH 2.0~12까지 총 12개 pH 지점에서 실험을 수행하였으며, 이후의 실험방법은 평형실험과 동일하게 수행하였다.

마지막으로 비소와 자철석의 흡착 반응에 있어서 시간에 따른 경향성을 알아보기 위해 반응속도(kinetic) 실험을 실시하였다. 3가 비소는 pH 7, 5가 비소는 pH 4에서 수행하였으며, 이때의 비소 배경용액 농도는 1.335 mM이었다. 반응속도 실험 동안 5, 10, 20, 30, 60 min, 2, 4, 8, 12, 24 hr 등 총 10개 시점을 선정하여 상등액 시료를 채취하여 비소 농도를 분석을 수행하였으며, 그 외의 조건은 평형 및 pH-edge 실험들과 동일하게 수행하였다.

결과 및 토의

자철석의 특성 분석 결과

본 연구에 흡착제로 사용된 자철석의 X-선 회절 분석 결과를 그림 1에 나타내었다. X-선 회절 분석 결과 합성된 자철석은 Schwertmann과 Cornell

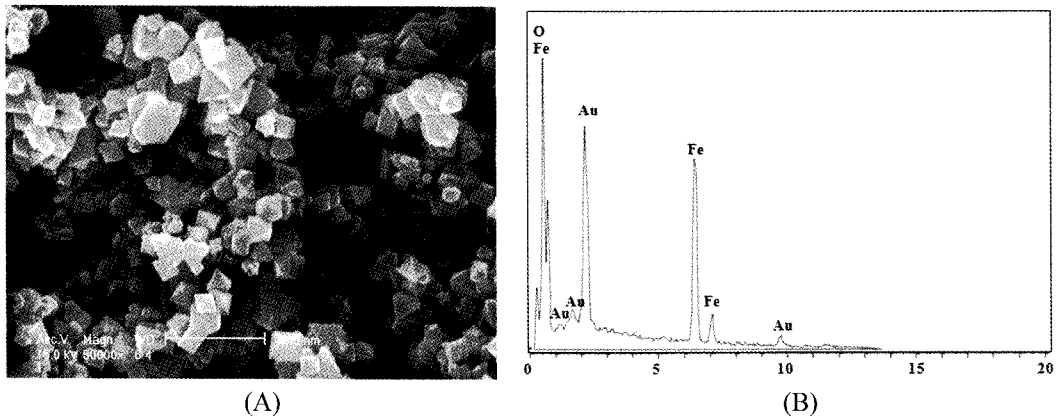


Fig. 2. (A) SEM image of magnetite and EDS results of magnetite (B) before and after adsorption of arsenic.

Table 1. Specific surface area (m^2/g) of the laboratory-synthesized magnetite used in this study and other typical iron (oxy)hydroxides

Magnetite (Fe_3O_4)	2-Line ferrihydrite ($Fe_5HO_8 \cdot 4H_2O$)	Goethite ($\alpha-FeOOH$)	Lepidocrocite ($\gamma-FeOOH$)
16.6 ± 0.54^a	$4 \sim 20^b$	247.4 ± 10.9^c	$200 \sim 300^b$
		20^b	$70 \sim 80^b$

^ameasured in this work; ^bfrom Schwertmann and Cornell (2000); ^cfrom Jung *et al.* (2008)

(2000)이 제시한 결과와 일치함을 확인 할 수 있었다. SEM/EDS 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. SEM 분석결과, 비소 흡착제로 사용된 자철석의 평균 입경은 약 100 nm 정도로 관찰되었으며, 팔면체 형태를 띠고 있어서 전형적인 자철석의 형태를 보이는 것을 확인할 수 있었다(그림 2-A). 비소 흡착 전의 자철석에 대한 EDS 분석결과, 전형적인 철 산화물의 조성을 보이고 있었으며(그림 2-B), 비소 흡착 후의 EDS 분석결과도 흡착 전과 동일하게 나타났다. 이는 자철석에 흡착된 비소의 양이 소량으로 비소의 피크가 나타나지 않았기 때문인 것으로 사료된다. 표 1에서는 본 연구에 사용된 흡착제인 자철석의 비표면적에 대한 측정 값과 전형적인 철 (산)수산화물들의 비표면적들과 비교하여 나타내었다. 비표면적의 측정 결과, Schwertmann과 Cornell (2000) 제시한 범위 내에 있는 것을 확인할 수 있었다. 다른 철 (산)수산화물들의 비표면적과 비교하였을 때 자철석의 비표면적인 매우 작은 값을 가지고 있는데 이로부터 자철석이 다른 철 (산)수산화물들보다 낮은 흡착력을 보일 것이라는 것을 예상할 수 있다. pH 변화에 따른 자철석의 용해도를 알아보기 위한 실험결과, 흡착제로 사용된

자철석이 용해되는 농도는 극산성인 pH 2와 pH 2.5에서 각각 1.65 mg/kg ($1.65 \times 10^{-4}\%$)와 0.29 mg/kg ($0.29 \times 10^{-4}\%$)로 매우 낮게 나타났을 뿐 그 이외의 pH 조건에서는 용해되는 농도가 검출 한계 이하로 나타났다. 더군다나 본 연구에서의 흡착실험 시 이용된 고액비(1:400)보다 10배 높은 고액비(1:40)를 사용한 결과이기 때문에 흡착제로서의 자철석 안정성에 대한 문제는 없는 것으로 판단된다.

영전하점(Point of Zero Charge) 측정 결과

전위차 적정법(potentiometric titration)에 의해 측정된 영전하점을 표 2에 나타내었다. 자철석의 표면전하는 pH에 따라 변하는 특성을 지니고 있어, pH가 PZC 값보다 작으면 자철석의 표면은 수소 첨가반응이 우세하여 양전하를 띠고, pH가 PZC 값보다 크면, 수소의 해리반응이 우세하여 자철석의 표면은 음전하를 띠게 된다. 상이한 이온강도의 세 곡선이 교차하는 pH를 PZSE (Point of Zero salt effect)라 하며, 이 점에서 H^+ 와 OH^- 이온의 흡착은 이온강도의 영향을 받지 않게 된다. 이 실험에서 Magnetite는 6.56의 PZC값을 가

Table 2. Point of zero charge (PZC) of magnetite and typical iron (oxy)hydroxides in nature

Iron (oxy)hydroxides	PZC	Reference
Magnetite	6.56	this work
	6.5	He and Traina (2005)
2-line ferrihydrite	8.5	Jain <i>et al.</i> (1999)
	8.2	Jung <i>et al.</i> (2008)
Goethite	7.2~9.3	Nowack <i>et al.</i> (1996)
		Rietra <i>et al.</i> (2001)
		Nielsen <i>et al.</i> (2005)
		Jonsson <i>et al.</i> (2008)
Lepidocrocite	6.5~7.1	Nowack <i>et al.</i> (1996)

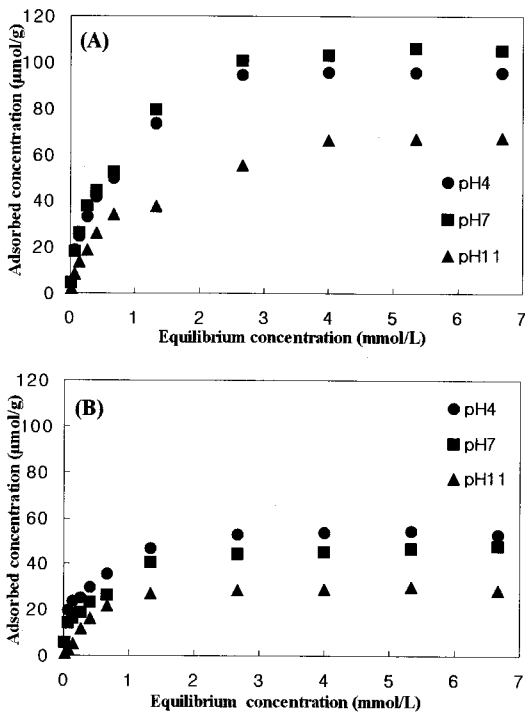


Fig. 3. Adsorption isotherms for (A) As(III) (arsenite) and (B) As(V) (arsenate) at pH 4, 7, and 11.

지는데 다른 대표적인 철 (산)수산화물들의 PZC 값들과 비교했을 때 비교적 낮다. 따라서 비소와 같이 음이온 형태로 존재하는 흡착질(adsorbate)를 제거하는데 있어서 다른 철 (산)수산화물들보다 불리한 PZC값이라고 할 수 있다.

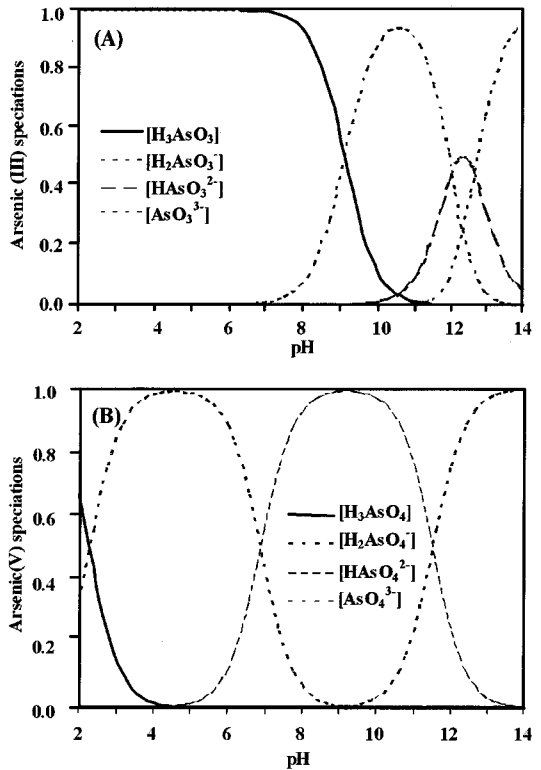


Fig. 4. Chemical speciation of (A) As(III) and (B) As(V) depending on pH.

평형 흡착실험 결과

평형 흡착실험 결과를 그림 3에 도시하였다. 3가 비소는 pH 7에서 가장 많은 흡착량을 보이고 있으며, pH 11에서는 낮은 흡착량을 보였다(그림 3-A). 또한 5가 비소는 pH 낮을수록 흡착량이 높게 나타났으며, pH가 감소할수록 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다(그림 3-B). 이러한 결과는 pH에 따른 비소종의 화학적 형태(chemical speciation) 변화와 자철석의 표면전하 변화에 기인한다. pH 9 이하의 일반적인 pH 조건에서 3가 비소는 중성의 형태(H₃AsO₃⁰)로 존재하여 PZC 이상의 pH에서 전기적으로 음전하를 띠게 되는 자철석의 표면과의 전기적인 반발력이 작게 되지만, 5가 비소의 경우는 pH 2~7에서는 H₂AsO₄⁻ (pK₁=2.20), pH 7~11 범위에서는 HAsO₄²⁻ (pK₂=6.97), 그리고 pH 11 이상에서는 AsO₄³⁻ (pK₃=11.53)의 형태로 거동하기 때문에(그림 4-B) pH가 증가할수록 자철석의 표면전하가 음전하로 하

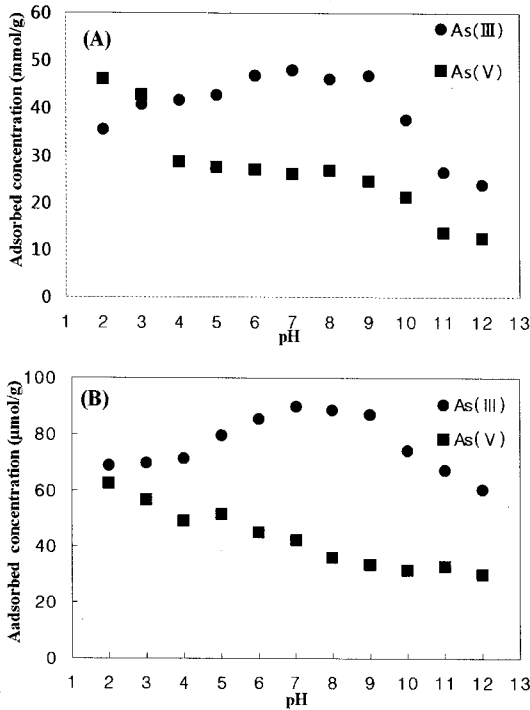


Fig. 5. Adsorption envelopes at (A) lower (0.004 mM) and (B) higher (6.673 mM) solution concentration of each arsenic species.

전되기 때문에 전기적인 반발력에 의해 비소의 흡착량이 감소하게 된다.

pH에 따른 비소의 흡착 특성

pH 변화에 따른 비소의 흡착특성을 더 자세히 알아보기 위해 실시한 pH-edge 실험의 그래프를 그림 5에 나타내었다. 저농도(0.400 mM)와 고농도(6.673 mM)로 나누어 실시한 실험에서는 저농도와 고농도 모두 3가 비소는 pH 7에서 5가 비소는 pH 2에서 가장 높은 흡착량을 보였다. 자철석의 3가 비소에 대한 pH 7에서의 평균 최대 흡착량은 저농도와 고농도의 경우 각각 46 μmol/g와 98 μmol/g이고, 5가 비소의 pH 2에서의 평균 최대흡착량은 각각의 경우 46.24 μmol/g와 62.46 μmol/g이다. 이는 비소에 대한 다른 철 (산)수산화물의 최대 흡착량보다 훨씬 작은 결과이다. 예를 들어 2-line ferrihydrite의 경우는 3가 비소의 흡착량이 최대인 pH 8에서의 최대 흡착량은 1,871 μmol/g이고, 5가 비소는 최대 흡착을 보이

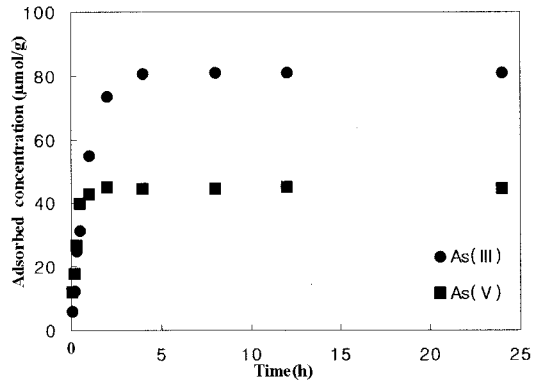


Fig. 6. Adsorption kinetics of As(III) (arsenite) at pH 7.0 and As(V) (arsenate) at pH 4.0 with 133.5 mM of solution concentration of each arsenic species.

는 pH 2에서의 최대 흡착량이 1,670 μmol/g인 것으로 보고되었는데(정영일 외, 2008), 본 연구의 자철석의 최대 흡착량보다 훨씬 큰 것을 알 수 있다. 이러한 비소에 대한 자철석의 흡착특성은 앞서서도 언급했듯이 주변의 pH 환경에 따라 달라지는 비소 화학종과 자철석의 표면전하 특성과 깊은 연관이 있으며, 3가 비소는 pH 9 이하에서는 H₃AsO₃ (pK₁=9.22)의 중성분자 형태로 존재하고 pH 9~12에서는 H₂AsO₃⁻ (pK₁=9.22)인 -1가 음이온 형태로 존재한다(그림 4-A). 또한 pH가 증가할수록 흡착제인 자철석의 표면의 음전하량은 증가하기 때문에 pH가 증가할수록 비소 화학종과 자철석의 표면과의 전기적 반발력에 의해 흡착량이 급격히 감소하게 된다. 5가 비소는 저농도와 고농도 모두 pH가 증가할수록 흡착량이 감소하고 있다.

흡착 반응속도론

자철석의 표면과 비소 화학종별 시간에 따른 흡착경향을 알아보기 위하여 자철석과 3가 비소와 5가 비소의 흡착속도를 고찰하였다. 그 결과를 그림 6에 도시하였다. 평형실험과 pH-edge 실험을 바탕으로, pH 조건은 3가 비소는 pH 7, 5가 비소는 pH 4에서 수행하였으며 이 때 사용된 비소 배경용액의 농도는 1.335 mM이었다. 그 결과 비소 화학종에 관계없이 4시간 이내에 흡착 반응이 모두 완료되었으며, 5가 비소가 3가 비소보다 상대적으로 빨리 평형 농도에 도달하였다. kinetic

Table 3. Correlation coefficients (R^2) of kinetic models proposed for adsorption of arsenite at pH 7.0 and arsenate at pH 4.0 onto magnetite (Sparks, 1986; 양재의 외, 1995; Jung *et al.*, 2008)

Model	Equation	Arsenite at pH 7.0	Arsenate at pH 4.0
Zero order kinetics	$[C]_t = [C]_0 - kt$	0.740	0.812
First order kinetics	$\ln[C]_t = \ln[C]_0 - kt$	0.816	0.814
Second order kinetics	$1/[C]_t = 1/[C]_0 + kt$	0.827	0.817
Power Function	$\ln[C]_t = \ln[C]_0 + k \ln t$	0.917	0.941
Parabolic	$[C]_t = [C]_0 - kt^{1/2}$	0.875	0.793
Elovich	$[C]_t = [C]_0 - k \ln t$	0.924	0.943

실험 결과를 통해 얻어진 자료를 기존에 제안되었던 6가지 반응속도 모델들에 회귀시킨 후 상관계수(R^2)값을 표 3에 정리하였다. 각 모델들의 상관계수를 비교해 본 결과, 본 연구에서 수행한 자철석과 비소의 흡착반응속도를 가장 잘 묘사하는 모델은 비소의 화학종에 관계없이 3가와 5가 비소 모두에서 power function과 elovich model인 것으로 평가되었다.

결 론

본 연구에서는 지중에서 비소의 거동에 가장 크게 영향을 미치는 철(수)산화물 중 자철석을 실험실에서 제조하여, 평형론과 반응 속도론적인 관점에서 비소와의 흡착 반응 특성을 알아보았다. 특히 비소 화학종별 흡착특성을 자철석의 물리화학적 특성과 연관지어 평가하였다. 합성된 자철석의 영전하점은 6.56으로 측정되었는데 다른 철(산)수산화물들의 값들과 비교해서 비교적 낮은 자철석의 영전하점은 음이온 형태로 존재하는 비소의 흡착에 불리한 것으로 나타났다. 뿐만 아니라 타 철(산)수산화물에 비하여 상대적으로 작은 비표면적도 역시 비소의 흡착량을 감소시키는 영향을 미치는 것으로 사료된다. 두 비소 화학종과 자철석의 평형흡착 실험을 통해 전반적으로 3가 비소가 5가 비소보다 더 많이 흡착되어, 흡착제로 사용된 자철석과 더 높은 친화력을 가지고 있음을 알 수 있었다. 그리고 3가 비소는 pH 7에서, 5가 비소는 pH 2에서 흡착량이 가장 높았다. 특히 5가 비소의 경우 pH가 증가함에 따라 전기적 반발력으로 인해 그 흡착량이 감소하는 것으로 나타났다. 이는 pH에 따른 철(산)수산화물의 표면전하의 변화와 비소 화학종의 존재 형태 등은 비소의 흡착에 영향을 주는 주요한 요

인들임을 지시한다. 하지만, 이러한 해석은 macroscopic한 실험실 실험에 의하여 얻어진 결과에 제한된 매우 단순화된 것으로 X선 흡수 분광(X-ray Absorption Spectroscopy, XAS) 분석과 같은 microscopic한 연구결과와 함께 종합적으로 해석되어야 할 것으로 생각된다. 시간에 따른 흡착 반응실험에서는 5가 비소가 3가 비소보다 더 빠르게 흡착됨을 알 수 있었으며, 비소의 화학종에 관계없이 모두 4시간 이내에 평형농도에 도달하였다. 또한, kinetic 실험결과를 반응 속도 모델에 적용시켜 보았을 때, power function과 elovich 모델에서 가장 큰 상관계수(R^2)값을 나타내 자철석의 비소에 대한 흡착 반응 속도를 잘 묘사하는 것으로 평가되었다.

사 사

본 논문은 2007년 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2007-313-C00755)을 받아 수행된 연구이며 이에 감사드린다.

참고문헌

- 고경석, 오인숙, 김재곤, 안주성, 김형수, 석희준 (2006) 황산염처리 산화철피복모래의 비소 흡착능 평가 연구. 2006년 자원환경지질학회 춘계 학술발표회(초록), 제주도 4월 19일, 445-448pp.
- 고일원, 이상우, 김주용, 김경웅, 이철효 (2004) 나노 크기 적철석 입자 피복 모래를 이용한 비소 3가와 비소 5가의 제거. 지하수토양환경, 9, 63-69.
- 고일원, 김주용, 김경웅, 안주성 (2005) 비소의 적철석 표면 흡착에 토양 유기물이 미치는 영향: 화학종 모델링과 흡착 기작. 자원환경지질, 38, 23-31.
- 과학기술부 (2005), 비소오염의 위해성 평가 및 제어기술 동향 분석 보고서, 81p.

- 김순오, 정영일, 조현구, 최선희, 이현휘 (2007) 비소와 영가철 및 철(수)산화물과의 표면반응에 대한 X선 흡수분광 예비연구. 2007년 한국광물학회 · 한국암석학회 공동학술발표회 (초록), 안동대학교 5월 31일, 131-134pp.
- 안주성, 김주용, 전철민, 문희수 (2003) 풍화 광미 내 고상 비소의 광물학적 · 화학적 특성 및 용출 가능성 평가. *자원환경지질*, 36, 27-38.
- 안주성, 고정석, 이진수, 김주용 (2005) 자연적 지하수 비소오염의 국내의 산출특성. *자원환경지질*, 38, 547-561.
- 양재의, 박동식, 한재성 (1995) 포장조건에서 Kinetic models로부터 산출한 Benfuresate 및 Oxolinic Acids의 토양 중 반감기 비교 평가. *한국환경농학회지*, 14, 302-311.
- 이상은, Heins Ulitz Neue, 박준규, 임수길 (1994) Ultisol과 Alfisol 및 inceptisol 토양에서 토양표면전하 측정에 사용된 이온흡착법 : 전위차 적정법 및 역적정법의 비교. *한국토양비료학회지*, 26, 160-171.
- 정영일, 김인선, 김순오 (2006) 영가철을 이용한 광미 용출액으로부터 비소 제거에 관한 연구. 2006년 대한지질학회 추계학술회 (초록), 한국지질자원연구원 10월 26일, 149p.
- 정영일, 김순오, 김인선, 조현구 (2007) Long-term evaluation of the feasibility of zerovalent iron for the removal of arsenic and heavy metals from tailing-leachate. 2007년 춘계 지질과학기술 공동학술대회(초록), 경주 4월 25일, 382-384pp.
- 정영일, 이우춘, 조현구, 윤성택, 김순오 (2008) 비소의 Two-Line Ferrihydrite에 대한 흡착반응. *한국광물학회지*, 21(3), 227-237.
- 조현구, 김은영, 정기영 (2001) 영동 일라이트 광석의 표면화학 특성: 영 전하점과 표면전하 밀도. *한국광물학회지*, 14(1), 12-20.
- Dixit, S. and Hering, J.G. (2003) Comparison of arsenic (V) and arsenic (III) sorption onto iron oxide minerals: implications for arsenic mobility. *Environmental Science and Technology*, 37, 4182-4189.
- Gimenez, J., Martinez, M., de Pablo, J., Rovira, M., and Duro, L. (2007) Arsenic sorption onto natural hematite, magnetite, and goethite. *Journal of Hazardous Materials*, 141, 575-580.
- Grossl, P.R., Eick, M., Sparks, D.L., Goldberg, S., and Ainsworth, C.C., (1997) Arsenate and chromate retention mechanisms on goethite. 2. kinetic evaluation using a pressure-jump relaxation technique. *Environmental Science and Technology*, 31, 321- 326.
- He, Y.T. and Traina, S.J. (2005) Cr(VI) reduction and immobilization by magnetite under alkaline pH conditions: The role of passivation. *Environmental Science and Technology*, 39, 4499-4504
- Inskeep, W.P., McDermott, T.R., and Fendorf, S. (2002) Arsenic (V)/(III) cycling in soils and natural waters: chemical and microbiological processes. In: Frankenberger, W.T., Jr. (ed.), *Environmental Chemistry of Arsenic*, Marcel Dekker, New York, 183-215.
- Jain, A., Raven, K.P., and Loeppert, R.H. (1999) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Surface charge reduction and net OH release stoichiometry. *Environmental Science and Technology*, 33, 1179-1184.
- Jonsson, C.M., Persson, P., Sjöberg, S., and Loring, J.S. (2008) Adsorption of glyphosate on goethite (α -FeOOH): Surface complexation modeling combining spectroscopic and adsorption data. *Environmental Science and Technology*, 42, 2464-2469.
- Jung, Y.I., Cho, H.G., Kim, I.S., and Kim, S.O. (2007) Application of zerovalent iron for the removal of arsenic from leachate of tailing. The 60th anniversary of geological society of Korea (Abstracts for the international symposium on global environmental change), Seoul April 12-13, 52p.
- Kim, S.O., Jung, Y.I., Cho, H.G. Park., W.J., and Kim, I.S. (2007) Removal of arsenic from leachate of tailing using laboratory-synthesized zerovalent iron. *Journal of Applied and Biological Chemistry*, 50, 6-12.
- Manning, B.A. and Goldberg, S (1997) Adsorption and stability of arsenic(III) at the clay mineral-water interface. *Environmental Science and Technology*, 31, 2005-2011.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C.A., and Yarmiff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. *Environmental Science and Technology*, 36, 5455-5461.
- Nielsen, U.G., Paik, Y., Julmis, K., Schoonen, M.A.A., Reeder, R.J., and Grey, C.P. (2005) Investigating sorption on iron-oxyhydroxide soil minerals by solid-state NMR spectroscopy: A ^6Li MAS NMR study of adsorption and absorption on goethite. *Journal of Physical Chemistry B*, 109, 18310-18315.
- Nowack, B., Lützenkirchen, J., Behra, P., and Sigg, L. (1996) Modeling the adsorption of metal-EDTA complexes onto oxides, *Environmental Science and Technology*, 30, 2397-2405.
- Raven, K.P., Jain, A., and Loeppert, R.H. (1998) Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrite: Kinetics, equilibrium, and adsorption envelopes. *En-*

- Environmental Science and Technology, 32, 344-349.
- Rietra, R.P.J.J., Hiemstra, T., and van Riemsdijk, W.H. (2001) Interaction between calcium and phosphate adsorption on goethite. Environmental Science and Technology, 35, 3369-3374.
- Schwertmann U. and Cornell R.M. (2000) Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley-VCH Publishers, New York, USA. 103-112.
- Sparks, D.L. (1986) Soil physical chemistry. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA.
- Stumm, W. (1992). Chemistry of the solid-water interface. John Wiley & Sons, New York, USA.
-
- 접수일(2008년 12월 5일), 수정일(1차 : 2008년 12월 16일),
게재확정일(2008년 12월 16일)