

소성된 Mg-Al Layered Double Hydroxide에 의한 비소(V)의 흡착

서영진 · 강윤주² · 최정¹ · 김준형¹ · 박만^{1,*}

경상북도농업기술원, ¹경북대학교 농화학과, ²경상북도보건환경연구원,

Sorption of Arsenate by the Calcined Mg-Al Layered Double Hydroxide

Young-Jin Seo, Yun-Ju Kang², Jung Choi¹, Jun-Hyeong Kim¹, and Man Park^{1,*}

Gyeongsangbukdo Agricultural Research and Extension Services, Daegu, 702-708, Korea

¹Department of Agricultural Chemistry, Kyungpook National University, Daegu, 702-708, Korea

²Gyeongsangbukdo Government Public Institute of Health and Environment, Daegu, 702-702, Korea

Special concern has been given to the elevated arsenic content in soils because of its high mobility and toxicity. Layered double hydroxide (LDH) which has a high anionic exchange capacity is another potential anion adsorbent for toxic anions such as arsenic, chromate and selenium etc. The uptake of arsenate from aqueous solutions by the calcined Mg-Al LDH has been investigated. The sorption capacity was about 530 mmol/kg. Sorption isotherm was defined as L-type in which arsenate was removed by LDH through anion uptake reaction. Arsenate sorption by the calcined Mg-Al LDH was occurred by reconstruction of LDH's framework. Competitive adsorption revealed that Mg-Al LDH had higher selectivity for arsenate than for sulfate. These results strongly suggest that calcined Mg-Al LDH has a promising potential for efficient removal of toxic metal oxides like arsenates from aqueous environments.

Key words: Layered Double Hydroxide(LDH), Arsenate, Sorption, Heavy metal

서 언

비소는 지각 중 20번째로 많은 원소로서 미량으로 토양, 식물체 등에 광범위하게 분포하고 있으나(Hood and Harrison, 1982), 고농도의 비소는 주로 광산, 안료산업 등에 의해 발생되며 독성과 이동성이 강하여 지하수 오염, 식물체내 축적 및 food chain을 통한 인간의 건강을 위협하는 유해원소로 인식되어 있다.

비소는 환경중에서 arsenate [As(V)], arsenite [As(III)]로 주로 존재하며, As(III)가 As(V)에 비해 독성과 이동성이 강한 편이며 산화-환원반응, 침전-용해반응, 흡착-탈착반응 등이 토양중에서 비소의 이동성 및 화학적 형태 등에 영향을 주는 것으로 알려져 있다(Elkhatib et al., 1984; Lumsdon et al., 2001; Mcgeehan and Naylor, 1994; Onken and Adriano, 1997). As(V)와 As(III)는 토양표면의 hydroxyl group과 ligand exchange에 의해 교질표면에 흡착되며, 이러한 흡착 반응은 철함량이 높은 토양에서 비소의 이동성을 조절하는 결정적인 역할을 하고 있다(Fendorf et al., 1997; Jain et al., 1999; Appelo et al., 2002). 또

한 토성, 수리 전도도 등도 비소의 화학적 존재형태에 큰 영향을 주므로(Cai et al., 2002; Chen et al., 2002; Darland and Inskip, 1997; Ma et al., 1997) 비소의 이동성 및 식물에 의한 흡수정도를 결정하는 또 다른 요인으로 알려져 있다(Johnston and Barnard, 1979).

비소의 독성을 제거하는 방안으로 철, 석회 등에 의한 불용화, 미생물에 의한 bio-methylation과정에 의한 arisine으로 휘산, 비소의 흡수능력이 우수한 식물에 의한 phytoremediation, 흡착제에 의한 흡착제거 등의 방법이 연구되고 있다(Francesconi et al., 2002; Gao and Bureau, 1997; Haron et al., 1999; Su and Puls, 2001; Su and Puls, 2001; Tu and Ma, 2002). 현재까지 비소를 제거하는 연구는 주로 ferric oxide와 iron complex(Haron et al., 1999), zero-valent iron(Su and Puls, 2001) 등에 의한 표면 흡착반응에 의한 제거방법이 주를 이루었다.

Layered double hydroxide(LDH)는 2가 양이온과 3가 양이온을 공침하여 합성되어 지는 물질이다. LDH는 brucite [Mg(OH)₂]와 유사한 구조를 가지며 2가 양이온이 3가 양이온으로 부분 치환되면 8면체 층에 양하전을 가지게 되는데 여기에 CO₃²⁻, NO₃⁻, OH⁻ 등의 음이온이 결합하여 있다(Cavani et al., 1991). LDH의 층간간격은 결합된 음이온의 구조, 크기에 따라 변

접수 : 2008. 4. 30 수리 : 2008. 8. 20

*연락처 : Phone: +82539505717,

E-mail: manpark@knu.ac.kr

하며 비교적 높은 표면적과 큰 음이온교환용량을 가지므로 촉매제, 전기화학 재료, 의료용 및 이온교환제 등으로 이용되고 있고, 수용액중 음이온의 제거에 대한 연구가 이루어 졌다(Corma et al., 1994; Goswamee et al., 1998; Kwon et al., 1988; Olanrewaju et al., 2000; You et al., 2001; Zhao and Vance, 1998). LDH는 음이온성 유해물질인 비소의 제거를 위한 흡착제로서 사용 가능성이 매우 높은 편이다.

따라서 본 연구에서는 다공성이며 표면적과 음이온 교환용량이 큰 물질인 LDH를 이용하여 수용액중 비소와의 반응특성을 구명하고 비소 제거제로서 사용 가능성을 연구하였다.

재료 및 방법

Mg-Al Layered double hydroxide (Mg-Al LDH)의 합성 및 동정 Mg-Al LDH의 합성방법은 Olanrewaju 등(2000)의 방법에 따라 실시하였다. 0.3M $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 용액과 0.1M $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 용액을 혼합한 용액에 2M NH_4OH 용액을 pH가 약 10정도 될 때까지 첨가하여 생성된 침전물을 80°C에서 16시간동안 정치시킨후 증류수로 5회 세척하고 60°C에서 건조시켜 Mg : Al의 비율이 3 : 1인 조합성 Mg-Al LDH를 합성하였다. LDH의 소성을 위해 도가니에 시료를 취하고 회화로에서 1.7 /min 속도로 승온시켜 450°C에서 6시간 처리하였다. 소성된 시료는 1.7°C/min 속도로 200°C까지 온도를 내리고 유리용기에 넣고 밀봉하여 대기중의 수분에 의한 재수화를 최소화 하였다.

LDH의 구조동정 및 특성변화는 X선 회절분석기(D/Max-2500, Rigaku)를 사용하여 조사하였으며 Ni-filter와 CuK X-radiation을 사용하여 powder법으로 40Kv, 100mA, scanning speed 2°/min의 조건으로 5°~50° 범위를 측정하였다.

Calcined Mg-Al LDH에 의한 Arsenate 흡착 소성된 Mg-Al LDH에 의한 Arsenate의 반응시간별 흡착은 시료 10 mg을 원심분리관에 넣고 sodium arsenate ($Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$, Sigma)를 이용하여 0.1M HCl로 pH 6.5로 조절한 0.67 mmol의 As(V)용액을 25 ml을 넣고 25°C에서 100 rpm으로 진탕하여 30분~24시간 반응시키고 여과지(Toyo, No. 5B)로 여과한 후 여액중의 비소농도를 측정하여 흡착량을 구하였으며 여액중의 pH는 초자전극법을 사용하여 측정하였다. 농도별 흡착실험은 시료 10 mg을 원심분리관에 취하고 pH가 6.5로 조절된 0.067~2.682 mmol As(V)용액을 25 ml 넣고 24시간 반응시켜 실시하였으며, Arsenate와 phosphate, arsenate와 sulfate의 경쟁흡착 실험은

arsenate와 phosphate(Na_2HPO_4 , Merck), sulfate($Na_2HSO_4 \cdot H_2O$, Junsei)의 몰농도비를 0~1로 조절하여 시료 10 mg에 용액 25 ml을 넣고 24시간 반응시킨 후 여액중의 arsenate, phosphate 및 sulfate 농도를 유도결합플라즈마분석기(Optima 3200RL, Perkin Elmer)로 분석하였다.

결과 및 고찰

Calcined Mg-Al LDH의 구조동정 합성한 Mg-Al LDH의 특성을 동정하기 위하여 소성된 Mg-Al LDH의 X선 회절분석을 실시한 결과는 Fig. 1과 같았다. 소성된 Mg-Al LDH의 XRD curve는 43° 근처에 강한 peak를 나타내었다. 이 peak는 소성에 의해 LDH 구조의 탈수에 의해 특징적인 Mg oxide의 peak가 형성됨에 따라 나타나는 것으로 합성된 LDH는 Mg : Al의 비율이 3 : 1로서 Mg의 비율이 높기 때문에 Mg oxide의 peak가 강하게 나타났다.

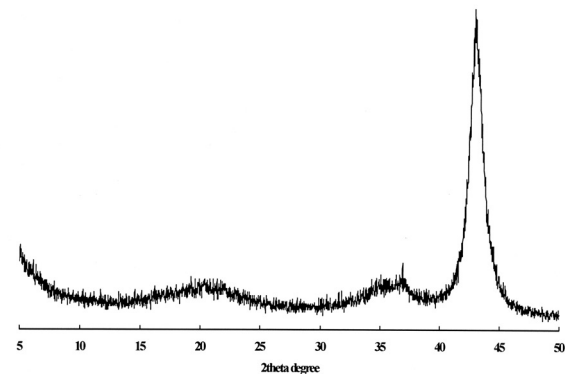
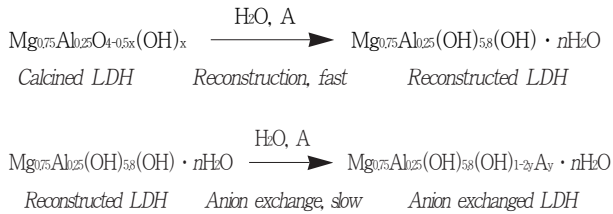


Fig. 1. X-Ray diffraction pattern of calcined Mg-Al LDH.

Calcined Mg-Al LDH의 비소흡착 LDH는 고온에서 소성될 때 LDH 격자에 층간 삽입된 음이온이 제거되어 oxide형태로 바뀌게 된다. 소성된 LDH는 “기억효과(Memory effect)”로 불리는 특성으로 인해 수용액중에서 반응시간의 경과에 따라 수화될 때 oxide 형태에서 원래의 LDH 형태로 구조복구가 일어난다. 이때 LDH 층 사이에서 전기적 중성을 유지하기 위하여 필요한 양 만큼의 음이온이 층간에 삽입되게 되고, 이 과정에서 반응용액의 pH 상승이 동반된다. 일반적으로 용액중에서 소성된 LDH에 의해 음이온이 LDH 구조대로 삽입되는 과정은 다음의 모식과 같이 이루어지며 재수화(rehydration)에 의한 구조복구 과정에서 용액의 OH^{-} 이온의 층간에 삽입이 빠르게 진행되며 이후에 LDH 층간에 삽입된 OH^{-} 이온을 이온교환반응에 의해 다른 음이온이 치환되는 반응은 느리게 진행되는 것으로 보고되어 있다(Crepaldi et al, 2002).



y : the degree of substitution of OH by anion in the reconstructed LDH
 A : anion (Arsenate, carbonate etc.)

소성된 Mg-Al LDH의 As(V)에 대한 반응시간별 흡착양상을 조사한 결과, 반응 22시간 이후 흡착평형에 도달하였으며 흡착량은 약 530 mmol/kg 정도였으며 반응용액의 pH는 6.5에서 22시간 이후에는 10.4까지 증가하였다(Fig. 2). 이러한 결과는 As(V)가 LDH 층간에 존재하는 OH^- 이온을 치환한 후 층간에 삽입되면서 용액중 pH 상승을 유발하였기 때문으로 사료된다.

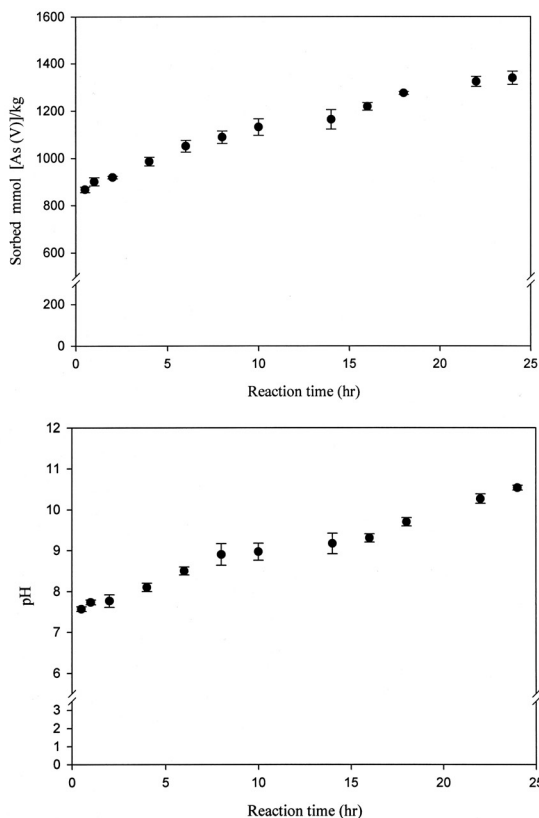


Fig. 2. Change of concentration and pH for the adsorption of As(V) in the calcined Mg-Al LDH according to the reaction time.

LDH에 대한 반응농도별 비소의 흡착은 Fig. 3과 같다. 등온흡착실험에서 As(V)농도가 1.01 mmol부터 최대흡착을 나타내는 L-type의 흡착반응을 보였으며 Langmuir식에 적용시킨 결과 최대흡착량(S_m) 638.9

mmol/kg, Langmuir계수(KL) 7.4 L/mmol, 결정계수(r_2)는 0.998로 높은 상관을 나타내었다. 이러한 결과는 LDH의 층 사이에 존재하는 양하전을 중화하기 위하여 존재하는 음이온(OH^- , CO_3^{2-})을 ion exchange 반응에 의해 As(V)가 단분자층으로 흡착되는 것을 의미한다. 따라서 LDH에 대한 As의 흡착은 소성된 Mg-Al LDH가 재수화 반응에 의해 LDH의 골격이 재복구 되는 과정에서 이온교환 반응에 의해 일어나는 것으로 판단된다.

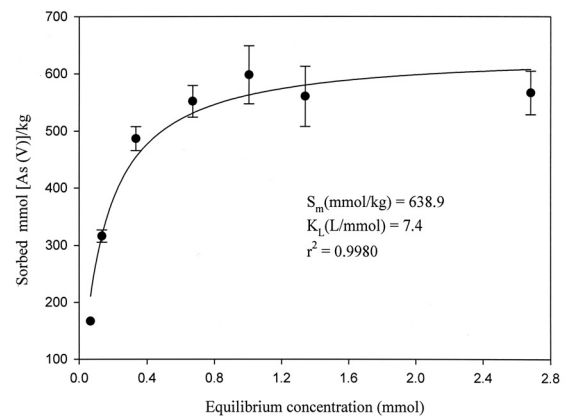


Fig. 3. adsorption isotherm of arsenate adsorbed on calcined Mg-Al LDH. The line is Langmuir fits to the observed data. S_m : Sorption maxima, K_L : Langmuir sorption coefficient.

소성된 Mg-Al LDH에 대한 arsenate와 phosphate, arsenate와 sulfate의 경쟁흡착 결과 arsenate와 phosphate의 흡착선택성은 유사한 편이었고 sulfate에 비해서는 arsenate의 흡착선택성이 높은 편이었다(Fig. 4). LDH에 의한 이온교환반응은 음이온의 하전수에 가장 큰 영향을 받으며(Goh et al., 2008), 산화상태에서 arsenate는 pH 6.5~10.4 범위에서는 HAsO_4^{2-} , pH 11.5 이상에서 AsO_4^{3-} 형태로 대부분 존재하는 것으로 알려져 있다. 그리고 Mg-Al LDH의 point of zero charge(PZC)는 12.0~12.5정도(Goh et al., 2008)로 용액중의 arsenate(HAsO_4^{2-})가 LDH입자 경계면으로 이동한 후 LDH 층간에서 도입될 때 LDH의 높은 pH로 인해 AsO_4^{3-} 로 형태변화가 일어난 후 흡착되었기 때문에 As(V)가 sulfate에 비해서 비교적 높은 선택성을 나타내는 것으로 사료된다(Fig. 4).

2.682 mmol의 As(V)용액을 LDH에 흡착시킨 결과 XRD curve pattern은 Fig. 5와 같았다. Mg-Al- CO_3 LDH(Mg : Al = 3 : 1)는 7.9 Å, 3.9 Å에서 전형적인 XRD peak가 나타난다(You et al., 2001). LDH에 2.682 mmol의 비소가 흡착된 XRD peak는 d-spacing 7.9 Å, 3.9 Å에서 강한 peak를 보여 비소의 흡착시 소성된 LDH는 Mg-Al- CO_3 LDH형으로 LDH의 재복

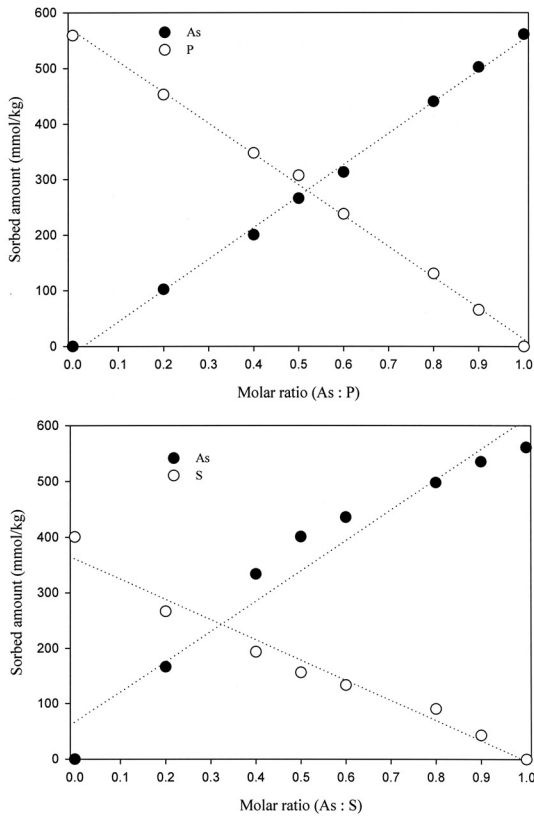


Fig. 4. Competitive adsorption of arsenate vs. phosphate/sulfate on calcined Mg-Al LDH.

구가 일어나지만 XRD peak의 강도가 상대적으로 크게 감소하였고, 9.2Å 까지 넓은 비대칭 형태의 peak를 나타내었다. 따라서 소성된 LDH 구조의 복구과정에서 LDH에 대한 선택성이 우수한 탄산이온이 우선 흡착되고 LDH layer의 가장자리에 arsenate가 흡착되는 것으로 판단되며 LDH의 arsenate흡착에 대한 모식은 Fig. 6과 같다.

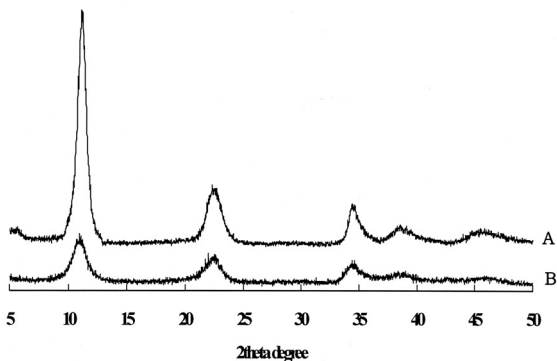


Fig. 5. X-Ray diffraction patterns of Mg-Al LDH intercalated with carbonate (A) and Mg-Al LDH (B) rehydrated in 2.682 mmol As(V) solution.

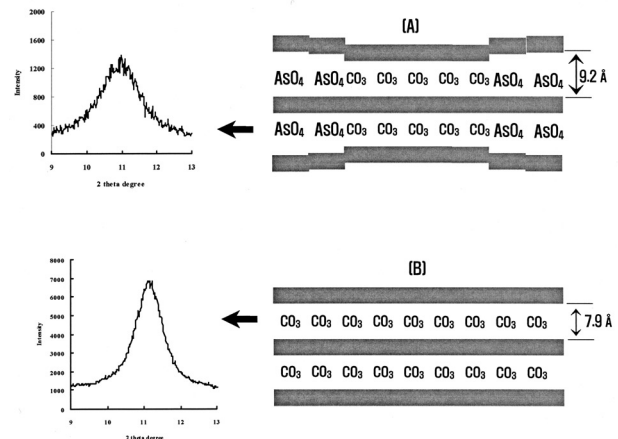


Fig. 6. Suggested adsorption mode for calcined Mg-Al LDH adsorbed with 2.682 mmol As(V) solution(A) and LDH intercalated carbonate(B).

적 요

Mg-Al LDH를 이용하여 수용액중 비소와의 반응특성을 규명하고 비소 제거제로서 활용가능성을 규명하기 위하여 비소의 흡착특성, 제거효율 및 제거기작에 대한 조사를 하였다.

Mg-Al LDH는 소성(calcination)에 의한 탈수로 Mg oxide 형태를 나타내었고 비소를 흡착시킨 결과 반응 22시간 이후에 흡착평형에 도달하였으며 흡착량은 약 530 mmol/kg정도였다. 반응농도별 LDH의 등온흡착은 L-type의 흡착반응을 나타내었다. 소성된 Mg-Al LDH는 용액중에서 재수화(rehydration) 될 때 비소가 LDH의 구조의 복구과정(reconstruction)에서 이온교환 반응에 의해 층간삽입이 일어나는 것으로 나타났다. LDH에 대한 arsenate와 phosphate, arsenate와 sulfate의 경쟁흡착 결과 arsenate와 phosphate의 선택성은 비슷한 편이었고, arsenate는 sulfate에 비해 선택성이 우수하였다. 따라서 calcined Mg-Al LDH는 비교적 높은 비소 제거효율을 나타내므로 비소 제거제로서 사용 가능성이 매우 높은 것으로 판단된다.

인 용 문 헌

Appelo, C.A.J., M.J.J. Van Der Weiden, C. Tournassat, and L. Charlet. 2002. Surface complexation of ferrous iron and carbonate on ferrihydrite and the mobilization of arsenic. *Environ. Sci. Technol.* 36:3096-3103.

Cai, Y., J.C. Cabrera, M. Georgiadis, and K. Jayachandran. 2002. Assessment of arsenic mobility in the soils of some golf courses in the south Florida. *Science of The Total Environment* 291:123-134.

Cavani, F., F. Trifiro, and A. Vaccari. 1991. Hydrotalcite-type anionic clay : preperation, properties and application. *Catal. Today* 11:173-301.

Chen, M., L.Q. Ma, and W.G. Harriss. 2002. Arsenic concentrations

- in Florida surface soils: Influence of soil type and properties. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 66:632-640.
- Corma, A., V. Fornes, and F. Rey. 1994. Hydro-talcites as base catalysts : influence of the chemical composition and synthesis conditions on the dehydration. *J. Catal.* 148:205-212.
- Crepaldi, E.L., J. Tronto, L.P. Cardoso, and J.B. Valim. 2002. Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite like compounds. *Colloidals and Surface A : Physicochemical and Engineering Aspects* 211:103-114
- Darland, J.E., and W.P. Inskeep. 1997. Effects of pore water velocity on the transport of arsenate. *Environ. Sci. Technol.* 31:704-709.
- Elkhatib, E.A., O.L. Bennett, and R.J. Wright. 1984. Arsenite sorption and desorption in soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 48:1025-1030.
- Francesconi, K., P. Visoottiviset, W. Sridokchan, and W. Goessler. 2002. Arsenic species in an arsenic hyper-accumulating fern, *Pityrogramma calomelanos*: a potential phyto-remediator of arsenic contaminated soil. *The Sci. of the Total Environ.* 284:27-35.
- Fendorf, S., M.J. Eick, P. Grossl, and D.L. Sparks. 1997. Arsenate and chromate retention mechanism on goethite. 1. Surface structure. *Environ. Sci. Technol.* 31:315-320.
- Gao, S., and R.G. Burau. 1997. Environmental factors affecting rate of arisine evolution from and mineralization of arsenicals in soil. *J. Environ. Qual.* 26:753-763.
- Goh, K.H., T.T. Lim, and Z. Dong. 2008. Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions : A review. *Water Research* 42:1343-1368.
- Goswamee, R.L., P. Sengupta, K.G. Bhattacharyya, and D.K. Dutta. 1998. Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Applied clay Science* 13:21-34.
- Haron, M.J., W.M. Wan Yunus, N.L. Yong, and S. Tokunaga. 1999. sorption of arsenate and arsenite anions by iron(III)-poly(hydroxamic acid) complex. *Chemosphere* 39:2459-2466.
- Hood, R.D., and W.P. Harrison. 1982. Effects of prenatal arsenite exposure in the hamster. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 29:671-678.
- Jain, A., K.P. Raven, and R.H. Loeppert. 1999. Arsenite and arsenate adsorption on ferrihydrate: Surface charge reduction and net OH⁻ release stoichiometry. *Environ. Sci. Technol.* 33:1179-1184.
- Johnston, S.E., and W.M. Barnard. 1979. Comparative effectiveness of fourteen solutions for extracting arsenic from four Western New York soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 43:304-308.
- Kwon, T., G.A. Tsigdinos, and T.J. Pinnavaia. 1988. Pillaring of layer double hydroxides (LDH's) by polyoxometalate anions. *J. Am. Chem. Soc.* 110:3653-3654.
- Lumsdon, D.G., J.C.L. Meeussen, E. Paterson, L.M. Garden, and P. Anderson. 2001. Use of solid phase characterization and chemical modelling for assessing the behaviour of arsenic in contaminated soils. *Applied Geochemistry* 16:571-581.
- Ma, L.Q., F. Tan, and W.G. Harris. 1997. Concentration and distribution of eleven metals in Florida soils. *J. Environ. Qual.* 26:769-775.
- McGeehan, S.L., and D.V. Naylor. 1994. Sorption and redox transformation of arsenite and arsenate in two flooded soils. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 58:337-342.
- Olanrewaju, J., B.L. Newalkar, C. mancino, and S. Komarneni. 2000. Simplified synthesis of nitrate form of layered double hydroxide. *Materials Letters* 45:307-310.
- Onken. B.M., and D.C. Adriano. 1997. Arsenic availability in soil with time under saturated and subsaturated conditions. *Soil Sci. Soc. Am. J.* 61:746-752.
- Su, C., and R.W. Puls. 2001. Arsenate and arsenite removal by zerovalent iron : kinetics, redox transformation, and implications for in situ groundwater remediation. *Environ. Sci. Technol.* 35:1487-1492.
- Tu, C., and L.Q. Ma. 2002. Effects of arsenic concentrations and forms on arsenic uptake by the hyperaccumulator ladder brake. *J. Environ. Qual.* 31:641-647.
- You, Y., G.F. Vance, and H. Zhao. 2001. Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 20:13-25.
- Zhao, H.T., and G.F. Vance. 1998. Selectivity and molecular sieving effects of organic compounds on the intercalate of β -cyclo dextrin and layered double hydroxide. *Clays Clay Miner.* 46:712-718.