

나노 크기 매킨나와이트로 코팅된 규사를 이용한 아비산염의 흡착

Sorption of Arsenite Using Nanosized Mackinawite (FeS)-Coated Silica Sand

이 승 열(Seungyeol Lee) · 강 정 천(Jung chun Kang) · 박 민 지(Minji Park) ·
양 경 희(Kyounghee Yang) · 정 훈 영(Hoon Young Jeong)*

부산대학교 지질환경과학과
(Department of Geological Sciences, Pusan National University, Busan 609-735, Korea)

요약 : 나노 크기 매킨나와이트(FeS)는 높은 환원력, 흡착성, 그리고 비표면적을 지니고 있어, 염소유기물의 분해와 중금속 및 비금속의 제거에 유용하다. 하지만 매킨나와이트 나노입자는 콜로이드 안정성(colloid stability)의 변화로 지하수 흐름에 따라 쉽게 확산되거나, 입자집적(particle aggregation)에 의해 대수층의 공극을 막을 수 있다. 따라서 투과반응벽(permeable reactive barrier)에 적용하기 위해서 적절한 공학적 변형이 필요하다. 본 연구에서는 코팅법을 적용해 나노크기 매킨나와이트를 변형시킴으로써 본래의 반응성을 유지하고 또한 경제적인 투과반응벽의 설치에 활용하고자 한다. 이를 위해 화학적 처리를 하지 않은 규사(non-treated silica sand, NTS)와 화학적 처리에 의해 불순물이 제거된 규사(chemically treated silica sand, CTS)를 사용해 매킨나와이트를 코팅시켰다. 두 규사 모두 약 pH 5.4에서 매킨나와이트가 최대로 코팅되었으며, 이 pH는 (1) 매킨나와이트의 용해도, (2) 규사 및 매킨나와이트의 표면전하(surface charge)에 의해 영향받았다. 최적 pH에서 NTS와 CTS에 의한 코팅량은 각각 0.101 mmol · FeS/g, 0.043 mmol · FeS/g으로, NTS 표면에 존재하는 산화철 등의 불순물에 의해 매킨나와이트의 코팅이 현저히 증가했다. 한편 혐기성 조건에서 코팅되지 않은 규사 2종과 최적 pH에서 코팅된 규사 2종을 이용해 아비산염(arsenite)의 흡착실험을 실시했다. pH 7에서 코팅되지 않은 NTS와 코팅된 NTS에 의한 아비산염의 상대적 제거율은 아비산염의 초기 농도에 따라 달라졌다. 낮은 농도에서 코팅되지 않은 NTS가 높은 아비산염의 제거율을 보였으나, 높은 농도에서는 코팅된 NTS가 상대적으로 높은 제거율을 보였다. 이런 차이는 아비산염은 낮은 농도에서 규사 표면에 존재하는 산화물과의 표면배위결합(surface complexation)에 의해 제거되었고, 높은 농도에서 코팅된 매킨나와이트와 반응해 황화비소(arsenic sulfides)로 침전되었기 때문이다. pH 7에서 코팅된 NTS에 비해 코팅된 CTS는 현저히 낮은 아비산염 제거율을 보였는데, 이는 CTS의 상대적으로 낮은 매킨나와이트 코팅량에 기인했다. 따라서 코팅된 NTS는 코팅된 CTS보다 아비산염의 제거를 위한 투과반응벽의 설치에 더 적합한 물질이며, 특히 아비산염의 오염도가 심한 지하수의 복원에 유용하게 적용될 수 있다.

주요어 : 매킨나와이트, 규사, 코팅, 투과반응벽, 아비산염

*Corresponding author: +82-51-510-2249, E-mail: hjeong@pusan.ac.kr

ABSTRACT : Due to the high reduction and sorption capacity as well as the large specific surface area, nanosized mackinawite (FeS) is useful in reductively transforming chlorinated organic pollutants and sequestering toxic metals and metalloids. Due to the dynamic nature in its colloid stability, however, nanosized FeS may be washed out with the groundwater flow or result in aquifer clogging via particle aggregation. Thus, these nanoparticles should be modified such as to be built into permeable reactive barriers. This study employed coating methods in efforts to facilitate the installation of permeable reactive barriers of nanosized mackinawite. In applying the methods, nanosized mackinawite was coated on non-treated silica sand (NTS) and chemically treated silica sand (CTS). For both silica sands, the maximum coating of mackinawite occurred around pH 5.4, the condition of which was governed by (1) the solubility of mackinawite and (2) the surface charge of both silica and mackinawite. Under this pH condition, the maximum coating by NTS and CTS were found to be 0.101 mmol · FeS/g and 0.043 mmol · FeS/g respectively, with such elevated coatings by NTS likely linked with impurities (e.g., iron oxides) on its surface. Arsenite sorption experiments were performed under anoxic conditions using uncoated silica sands and those coated with mackinawite at the optimal pH to compare their reactivity. At pH 7, the relative sorption efficiency between uncoated NTS and coated NTS changed with the initial concentration of arsenite. At the lower initial concentration, uncoated NTS showed the higher sorption efficiency, whereas at the higher concentration, coated NTS exhibited the higher sorption efficiency. This could be attributed to different sorption mechanisms as a function of arsenite concentration: the surface complexation of arsenite with the iron oxide impurity on silica sand at the low concentration and the precipitation as arsenic sulfides by reaction with mackinawite coating at the high concentration. Compared to coated NTS, coated CTS showed the lower arsenite removal at pH 7 due to its relatively lower mackinawite coating. Taken together, our results indicate that NTS is a more effective material than CTS for the coating of nanosized mackinawite.

Key words : mackinawite, silica sand, coating, permeable reactive barrier, arsenite

서 론

매킨나와이트(mackinawite, FeS)는 산휘발성 황화물(acid-volatile sulfide, AVS)로 혐기성 퇴적환경인 피압 대수층, 강 및 호수의 바닥 퇴적층, 해양 퇴적층에서 흔히 관찰된다(Rickard, 1995). 혐기성 환경에서 매킨나와이트의 형성은 주로 황산염 환원미생물(sulfate-reducing bacteria)에 의해 이루어진다. 황산염 환원미생물의 대사활동에 의해 생성된 황화염(sulfide)은 수산화철과 반응해 매킨나와이트를 생성한다. 이 같은 과정으로 생성된 매킨나와이트는 나노 크기의 결정질 광물로 X선 회절법으로 확인하기 어려웠으나, 최근 투과전자현미경(transmissions electron microscope)을 이용해 퇴적 환경에서 그 생성이 확인됐다(Burton *et al.*, 2009). 또한 황산염 환원미생물에 의해 생성된 나노 크기 매킨나와이트는 습식 침전법(solution-phase precipitation)에 의해 실험실에서 쉽게 합성할 수 있다(Jeong *et al.*, 2008b).

나노 크기 매킨나와이트는 높은 비표면적을 지녀 다양한 종류의 표면반응(surface-mediated reaction)

에 뛰어난 촉매제 또는 반응제로 활용된다. 또한 매킨나와이트는 결정구조 내에 Fe(II)와 S(-II)의 환원상태의 원소를 가지고 있어 산화된 오염물질의 환원에 이용된다. 예를 들어 매킨나와이트는 PCE (tetrachloroethylene), TCE (trichloroethylene), DCE (dichloroethylene) 등의 염소유기화합물의 환원적 탈염소반응(reductive dechlorination)을 진행시키며(Jeong *et al.*, 2007), 독성이 강한 +6가 크롬산염(chromate)을 상대적으로 덜 유해한 Cr³⁺ 이온으로 환원시킨다(Patterson *et al.*, 1997). 또한 매킨나와이트는 친구리성(chalcophilic nature)을 지니고 있어 Co²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺ 등의 중금속 이온들을 수용액에서 제거하는 효과적인 흡착제로 쓰인다(Morse and Arakaki, 1993).

그동안 오염된 지하수 및 토양의 정화를 위해 대부분 영가 철(zerovalent iron, ZVI)을 사용해 왔다. 하지만 영가 철은 물과의 혐기성 부식반응(anoxic corrosion)으로 자철석(magnetite), 녹청(green rust), 적철석(hematite) 등의 수산화철로 산화되어 본래 지니고 있던 환원력(reducing capacity)을 소모한다(Manning *et al.*, 2002). 또한 이런 부식과정에서

발생한 수소가스는 투과반응벽의 수리전도도(hydraulic conductivity)를 감소시켜 오염운(contaminant plume)의 진입을 방해하기 때문에 그 효율성을 감소시킨다(Henderson and Demond, 2007). 이와 달리 매킨나와이트는 혐기성 부식반응에 대해 훨씬 더 안정하고 이로 인한 수소가스의 발생도 미미하다. 따라서 혐기성 환경에서 오염물질의 제거에 매킨나와이트가 영가 철을 대신해 투과반응벽의 구성물질로 활용될 수 있다. 또한 오염물질과 매킨나와이트의 반응에 의해 생성된 수산화철 또는 +2가 철이온은 황산염 환원미생물의 대사에 의해 매킨나와이트로 재생될 수 있다. 이런 여러 장점으로 최근 들어 매킨나와이트를 이용한 오염지역의 정화에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다(Wolthers *et al.*, 2005).

나노 크기 매킨나와이트를 오염된 지하수의 정화에 적용하기 위해 오염운의 수직방향으로 투과반응벽(permeable reactive barrier, PRB)을 설치한다. 하지만 나노 크기 매킨나와이트는 수용액 조성에 따라 콜로이드 안정성(colloidal stability)이 급격히 변한다. 수용액 pH가 매킨나와이트 나노입자의 영전하점(point of zero charge, PZC)에서 멀리 떨어지거나 또는 이온세기(ionic strength)가 낮은 경우, 나노입자가 안정화되어 지하수 흐름에 의해 멀리 확산되어 고정된 투과반응벽의 설치가 불가능하다. 반면 수용액 pH가 나노입자의 영전하점과 비슷하거나 이온세기가 높은 경우, 강한 입자간 상호작용으로 인한 입자집적(particle aggregation)이 일어나 지하수의 공극이 막힐 수 있다. 따라서 나노입자를 이용한 투과반응벽의 설치를 위해 이에 대한 적절한 공학적 변형이 필요하며, 이의 한 방법으로 코팅법을 활용할 수 있다(Coston *et al.*, 1995; Lo *et al.*, 1997; Kuan *et al.*, 1998; Xu and Axe, 2005).

나노 크기 매킨나와이트의 코팅의 최적화를 위해 고려되어야 기본적인 요소들로 pH, 반응시간, 매킨나와이트의 농도, 이온세기(ionic strength) 등이 있다(Scheidegger *et al.*, 1993; Xu and Axe, 2005). 이들 중 pH에 의한 영향이 가장 두드러지고, 코팅된 양과 결합세기에 큰 영향을 미친다(Han *et al.*, 2011a). 실리카에 침철석(goethite)을 코팅하는 실험에서 침철석의 영전하점(PZC)에서 가장 많은 코팅이 일어났다. 반면 침철석의 영전하점보다 pH가 높은 영역에서는 실리카와 침철석의 표면이 모두 음전하를 띠게 되어서 코팅량이 급격히 감소

했다(Scheidegger *et al.*, 1993). 한편 Han *et al.* (2011a)는 규사(silica sand)를 이용해 매킨나와이트의 코팅을 시도했다. 이들에 의하면 pH, 반응시간, 세척횟수 등에 따라 매킨나와이트의 코팅된 정도가 달라졌고, pH 5.5에서 3일간 반응을 통해 얻은 물질을 세척하지 않은 상태에서 최대 코팅을 얻었으며 이때 코팅량은 0.072 mmol · Fe/S/g이었다(Han *et al.*, 2011a).

본 연구에서는 Han *et al.* (2011a)와 비슷한 실험조건에서 규사를 이용해 나노 크기 매킨나와이트를 코팅시켰지만 다음과 같은 사항을 고려했다. 첫째, 규사에 의해 코팅된 매킨나와이트와 코팅되지 않은 잔류 매킨나와이트의 분리를 위해 원심분리가 아닌 필터용지를 사용했다. Han *et al.* (2011a)이 사용한 원심분리는 규사에 코팅되지 않았지만 집적(aggregation)에 의해 입자 크기가 커진 매킨나와이트를 구분할 수 없었다. 둘째, 코팅의 정량화를 위해 코팅된 규사를 묶은 염산으로 처리해서 얻은 수용액을 Ferrozine 분석법을 통해 Fe(II)를 선택적으로 분석했다. 반면 Han *et al.* (2011a)는 코팅된 규사를 왕수(aqua regia)로 처리해 얻은 용액을 ICP-MS를 이용해 분석했고, 이 방법은 매킨나와이트에 존재한 철뿐만 아니라 규사에 불순물로 존재한 산화철 등에서 유래된 철까지 분석하게 되어 정확한 코팅량을 측정할 수 없었다. 셋째, 화학적 처리를 통해 규사 표면에 존재하는 불순물이 제거된 시료를 이용한 비교실험을 통해 코팅기작(coating mechanism)에 대해 보다 상세한 정보를 얻었다. 따라서 본 연구의 목적은 화학적 처리를 하지 않은 규사와 화학적 처리에 의해 불순물이 제거된 규사를 이용해 pH 변화에 따른 매킨나와이트의 코팅량을 관찰하고 이로부터 최적의 코팅조건을 파악하는 데 있다. 본 연구에서도 코팅되지 않은 시료와 최적의 조건에서 코팅된 시료들을 이용해 혐기성 조건에서 아비산염(arsenite)과의 흡착실험을 수행해 그 반응성을 비교 평가했다.

연구방법

광물의 준비

본 연구에서 사용한 나노 크기 매킨나와이트의 합성은 Butler and Hayes (1998)에 의해 제시된 방법을 사용했다. 매킨나와이트는 공기와 반응해 쉽게 산화함으로 이를 방지하기 위해 매킨나와이트

의 합성 및 아비산염과의 흡착실험은 5% H₂와 95% N₂로 이루어진 혐기성 챔버에서 수행했으며, 챔버 내 산소 농도는 0.1 ppm 이하로 유지했다. 실험에 사용된 물은 초순수를 100°C로 가열한 후 고순도 질소(99.99%)로 최소 1시간 이상 폭기해(purging) 용존 산소를 제거했다. 나노 크기 매킨나와이트의 합성을 위해 1.1 M Na₂S 수용액 1,200 mL를 0.57 M FeCl₂ 수용액 2,000 mL에 천천히 넣어 준 뒤, 혼합 용액을 자석교반기를 이용해 3일 동안 반응시켰다. 이후 원심분리를 이용해 슬러리(slurry)로부터 상청액을 분리해 제거했으며, 잔류 염의 제거를 위해 증류수에 의한 세척과 원심분리의 과정을 5번 이상 반복했다. 이렇게 얻은 슬러리는 동결 건조기(freeze-drier)를 사용해 최종적으로 매킨나와이트를 얻었다. 투과전자현미경과 광자상관법(Photon correlation spectroscopy)의 분석결과에 의하면 합성된 매킨나와이트는 각각 3.5 nm와 21.7 × 7.5 nm의 크기를 갖는 나노입자로 구성되었다(Jeong *et al.*, 2008b). 합성된 시료의 광물학적 특성을 규명하기 위해 X선 회절패턴(X-ray diffraction, XRD)을 Cu-K_α 광원(40 kV, 100 mA)을 사용해 2 theta 10~75° 범위에서 scan speed는 1 sec/step로, step size는 0.05°로 얻었다.

한편, pH에 따른 매킨나와이트의 용해도 변화를 측정하기 위해 일련의 10 g/L 매킨나와이트 현탁액을 만들었다. 이 현탁액은 아래에 기술된 코팅 실험과 비슷하게 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH를 사용해 pH를 4에서 10 사이로 변화시켰으며, 1 M NaCl를 사용해 이온세기를 0.1 M로 조절했다. 이렇게 준비된 현탁액은 2일 동안 교반기를 통해 반응시켰으며, 이후 0.2 μm 나일론 필터를 사용해 여과액을 얻고 ICP-OES (inductively coupled plasma-optical emission spectrometry)를 사용해 용존 철 농도를 측정했다.

나노 크기 매킨나와이트의 코팅을 위해 주문진 규사(하마산업, 경기도 김포)를 사용했다. 우선 규사는 체를 이용해 106~150 μm 크기를 선별했고, 초순수를 이용해 세척한 후 건조시켰다. 이렇게 얻은 규사는 화학적 처리를 하지 않았다는 의미로 본 논문에서 NTS (non-treated silica sand)로 명명했다. 질소가스 흡착을 이용한 BET 표면적 측정결과, 본 실험에 사용한 규사의 비표면적은 0.535 ± 0.003 m²/g였다. 한편, NTS의 일부는 다음과 같은 일련의 화학적 처리를 통해 규사 표면에 있는 불순물을 제거했으며(Kunze and Dixon, 1986; Edwards

and Benjamin, 1989), 이를 CTS (chemically treated silica sand)로 명명했다. 첫째, 환원제인 1 M sodium dithionite (Na₂S₂O₄)를 규사와 반응시켜 철 또는 망간 등의 산화물을 환원시켜 제거했다. 둘째, 12 M HCl과 반응시켜 규사에 붙어 있는 기타 잔여 물질을 녹여 제거했다. 마지막으로 10% H₂O₂와 반응시켜 잔류 유기물들을 산화시켜 제거했다. 이때 각 단계의 반응은 24시간 동안 진행했으며, 단계가 넘어가는 과정마다 잔존물질이 남아 있지 않도록 증류수로 20~30회 세척했다. 한편, 화학적 세척에 의한 입자형태의 변화를 관찰하기 위해 NTS와 CTS를 금(Au)으로 코팅한 후 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, Hitachi-S4700)을 이용해 각 시료에 대한 이미지를 얻었다.

매킨나와이트의 코팅

코팅실험에 50 mL 원심분리관을 반응기(reactor)로 사용했으며, 이 원심관에 2.0 g/L 매킨나와이트(FeS) 현탁액 20 mL와 10 g 규사(NTS 또는 CTS)를 넣어 반응시켰다. pH에 따른 코팅량의 변화를 파악하기 위해 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH를 사용해 pH를 4와 10 사이에 맞췄다. 또한 1 M NaCl를 사용해 이온세기를 0.1 M로 모두 동일하게 만들어 이온세기에 따른 코팅량의 변화에 대한 가능성을 없앴다. 이렇게 준비된 배치는 2일 동안 교반기를 이용해 반응시켰다. 이후 필터용지(pore size = 110 μm, CHMLAB)를 이용해 코팅된 물질만 선택적으로 분리한 후 혐기성 챔버 안에서 건조시킨다. 코팅된 매킨나와이트의 양을 측정하기 위해 먼저 코팅된 규사 1 g을 1 M HCl 수용액 40 mL와 2일 동안 반응시켜 매킨나와이트를 용해시켰다. 이후 0.2 μm 나일론 필터를 이용해 얻은 여과액 5 mL를 동일 부피의 10% HNO₃ 수용액과 섞은 후, Ferrozine 분석법을 사용해 Fe(II) 농도를 측정했다(Viollier *et al.*, 2000). 측정된 Fe(II) 농도로부터 pH에 따른 매킨나와이트의 코팅량을 결정했고, 또한 최적의 코팅 pH 조건을 찾았다. 더불어 규사 표면에 코팅된 매킨나와이트의 분포를 확인하기 위해 주사전자현미경을 사용해 이미지를 얻었다.

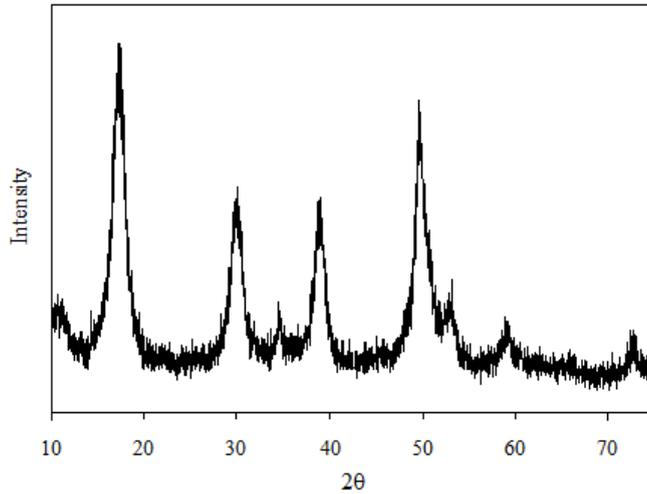


Fig. 1. Diffractogram of synthetic mackinawite (FeS) obtained with a Cu-K α radiation.

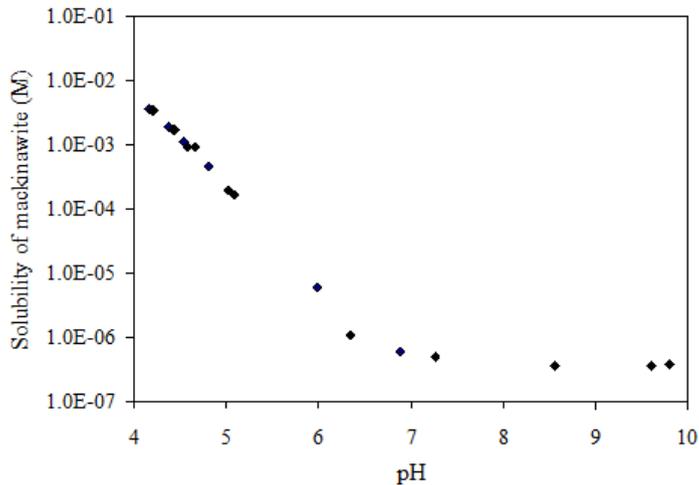


Fig. 2. Solubility of synthetic mackinawite (FeS) as a function of pH at ionic strength of 0.1 M.

아비산염의 흡착

아비산염(arsenite)의 흡착실험은 앞의 실험과 마찬가지로 혐기성 챔버에서 수행했으며, 코팅되지 않은 규사 2종(uncoated NTS와 uncoated CTS)과 최적 pH에서 코팅된 규사 2종(FeS-coated NTS와 FeS-coated CTS)을 사용했다. pH 7에서 흡착실험을 수행하기 위해 0.5 M MOPS(3-[N-morpholino]propanesulfonic acid) 버퍼용액에 NaAsO₂를 녹여 초기농도가 1.0 × 10⁻⁶ M와 2.0 × 10⁻⁵ M인 아비산염 용액을 만들었다. 이들 수용액 15 mL에 위에 열거된 4종의 규사를 각각 1 g씩 넣은 후, 교반기

를 이용해 2일 동안 반응시켰다. 기존 연구에 의하면 이 기간 동안 매킨나와이트에 의한 아비산염의 흡착반응은 평형에 도달했다(Wolthers *et al.*, 2005). 반응종료 후 0.2 μm 나일론 필터를 통해 여과액을 얻고, 이 여과액에 10% HNO₃로 가한 후 ICP-OES 또는 ICP-MS를 사용해 용존 비소농도를 측정했다.

결과 및 토의

광물의 특성

Fig. 1은 합성된 매킨나와이트에 대한 X선 회절

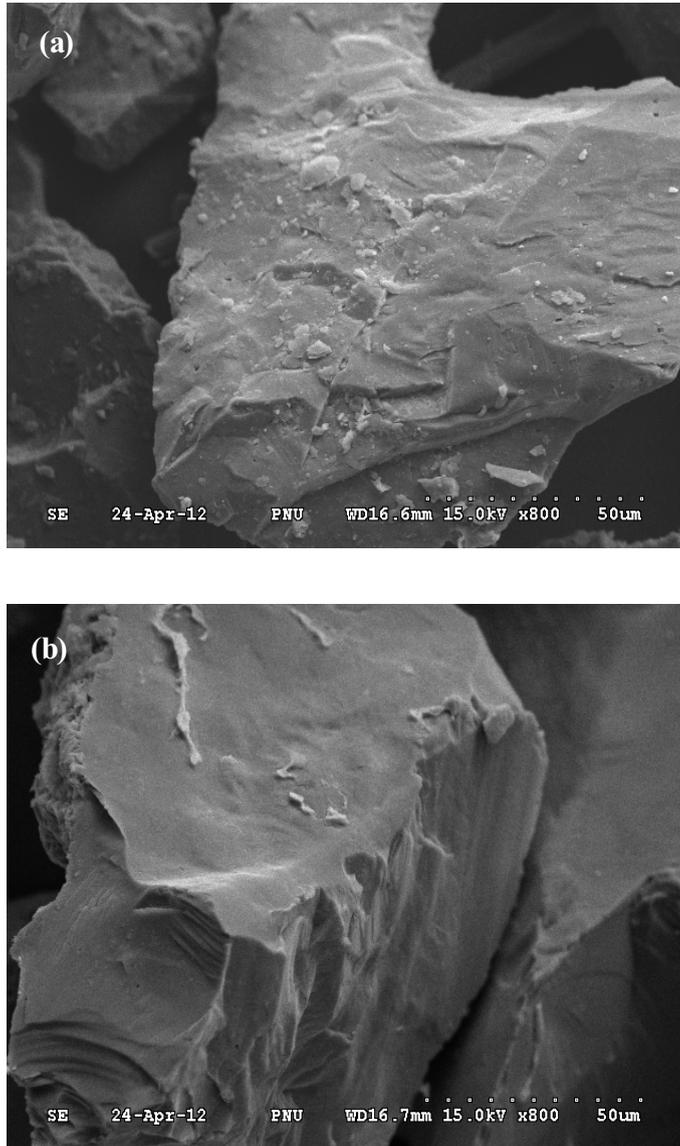


Fig. 3. Scanning electron microscope (SEM) images of (a) NTS (non-treated silica sand) and (b) CTS (chemically treated silica sand). Scale bars of 50 μm have tick marks with the spacing of 5 μm.

패턴으로 매킨나와이트가 지나는 결정학적 특성과 일치한다. 또한 회절피크(diffraction peak)가 넓게 퍼져있는데 이는 결정도가 낮은 나노 크기의 광물에 특징적으로 나타나며, 본 연구와 동일한 방법으로 합성된 매킨나와이트의 크기는 3.5~21.7 nm로 밝혀졌다(Jeong *et al.*, 2008b).

매킨나와이트는 산취발성 황화물(AVS)로 산성 조건에서 용해도가 급격히 증가하기 때문에(Rickard,

1995), 낮은 pH에서는 많은 양의 매킨나와이트가 용해되어 코팅에 이용될 수 없다. 따라서 최적의 코팅조건을 찾기 위해서 반드시 pH에 따른 매킨나와이트의 용해도를 고려해야 한다. Fig. 2는 매킨나와이트의 용해도를 코팅실험과 동일한 배경염(background salt)과 이온세기에서 측정한 결과다. Fig. 2에서 매킨나와이트의 용해도는 약 pH 6 이하에서 급격히 증가하며, 특히 pH 4.3 이하에서 그

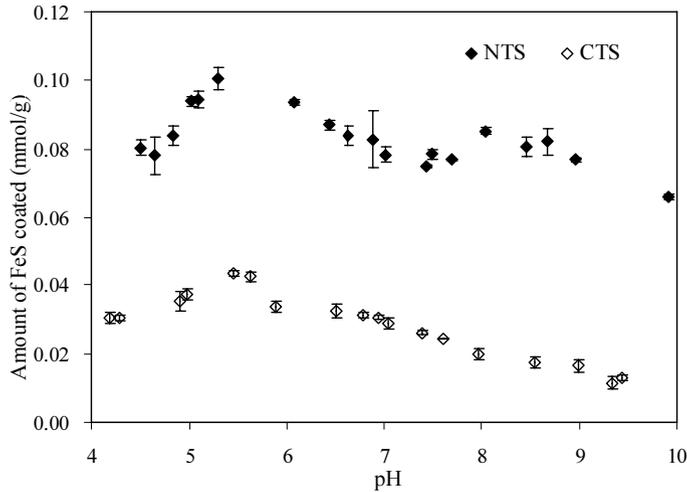


Fig. 4. pH dependence of the amount of mackinawite coated on NTS (non-treated silica sand) and CTS (chemically treated silica sand). Error bars represent one standard deviation.

용해도가 2.0 g/L을 초과한다. 반면 pH 7 이상에서 매킨나와이트의 용해도가 분석한계치에 가까운 정도로 매우 낮다.

본 연구에서 사용된 규사는 화학적 처리를 하지 않은 NTS와 화학적 처리를 통해 불순물이 제거된 CTS가 있다. Fig. 3은 두 규사들에 대한 주사현미경 이미지로 화학적 처리에 따른 입자 형태의 변화를 보여준다. NTS는 그 표면이 다소 불규칙한 상태로 10 μm 이하의 작은 입자들로 덮여져 있으나 (Fig. 3(a)), CTS는 표면이 비교적 매끈하며 NTS와 달리 작은 입자들이 거의 존재하지 않았다(Fig. 3(b)). 이런 차이는 화학적 처리에 의해 규사 표면에 부착되었던 산화물 또는 유기물이 제거되었기 때문이다.

매킨나와이트의 코팅

매킨나와이트를 이용한 규사의 코팅에서 pH는 코팅량과 코팅세기를 결정하는 가장 중요한 인자로 알려졌다(Han *et al.*, 2011a). 따라서 본 연구에서는 pH에 따른 매킨나와이트 코팅량의 변화를 관찰했다. Fig. 4는 pH 4~10에서 NTS와 CTS에 의한 매킨나와이트의 코팅량을 보여준다. NTS와 CTS는 모두 비슷하게 약 pH 5.4에서 가장 많은 코팅량을 보인다. 코팅량은 코팅반응이 일어나는 규사 및 매킨나와이트의 표면전하와 매킨나와이트의 용해도와 밀접한 관련이 있다(Han *et al.*, 2011a). 순

수한 규사의 영전하점(PZC)은 약 pH 2에 위치한다(Gallegos, 2007). 매킨나와이트의 영전하점은 pH ~7.5 (Wolthers *et al.*, 2005)와 ~5 (Gallegos, 2007)의 상이한 값으로 보고되었다. 이런 차이는 적정(titration)하는 동안 산성 pH에서 매킨나와이트 용해도의 급격한 증가와 대기 중 산소에 의한 표면산화에 기인한다. 반면 환원조건에서 전기영동법(electrophoresis)에 의해 측정된 다양한 황화광물의 영전하점은 pH 0.6~3.3이었다(Bebie *et al.*, 1998). 또한 이 측정법에 의해 매킨나와이트의 영전하점은 pH 4보다 낮음을 발견했다(Mullet *et al.*, 2004). 이런 사실들을 고려할 때 매킨나와이트의 영전하점은 중성 pH가 아니라 산성 pH에 위치할 것이다. 따라서 규사와 매킨나와이트가 반대의 표면전하가 갖는 pH 2와 4 사이에서 두 물질 간 정전기적 인력이 작용해 코팅량이 많을 것으로 예상되었다. 하지만 Fig. 2에서 보듯이 pH < 5에서 매킨나와이트의 용해도가 급격히 증가해 코팅에 이용될 수 있는 매킨나와이트의 양이 매우 적다. 결과적으로 본 연구에서는 pH가 2~4보다 높은 5.4에서 최대 코팅이 관찰되었고, Han *et al.* (2011a)에 의한 연구에서도 비슷한 pH에서 최대 코팅이 일어났다.

본 연구에서 NTS에 의한 최대 코팅량은 약 0.101 mmol · FeS/g으로, Han *et al.* (2011a)이 보고한 0.072 mmol · FeS/g에 비해 높았다. 이런 차이는 아마도 본 실험에 사용된 규사(106~150 μm)가 Han *et*

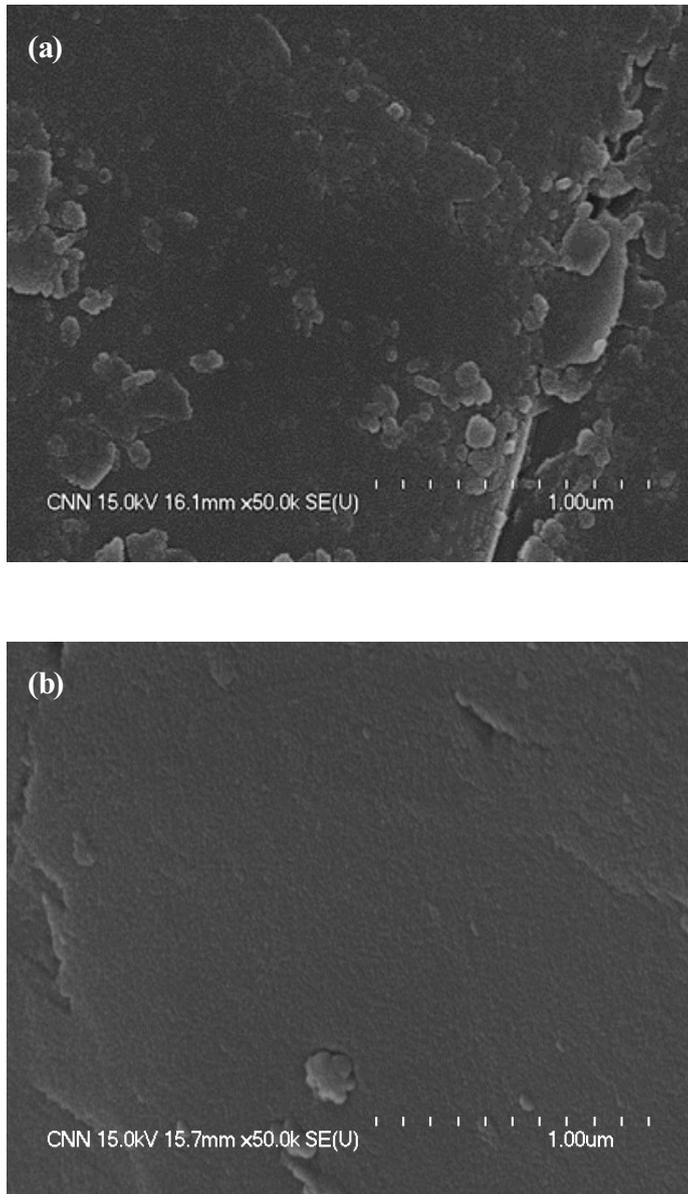


Fig. 5. Scanning electron microscope (SEM) images of (a) mackinawite-coated NTS (non-treated silica sand) and (b) mackinawite-coated CTS (chemically treated silica sand). Scale bars of 1.00 μm have tick marks with the spacing of 0.10 μm .

al. (2011a)의 규사(150~220 μm)보다 작기 때문에 단위 질량당 더 많은 표면적이 코팅에 이용됐기 때문일 것이다. CTS에 의한 최대 코팅량은 0.043 $\text{mmol} \cdot \text{FeS/g}$ 으로 NTS와 비교해 57%가량 코팅량이 감소했다. 이는 화학적 처리에 의해 규사 표면

에 있던 산화철 등의 금속산화물이 제거되었기 때문이다. 비슷한 결과를 Han *et al.* (2011a)도 얻었는데, 이들에 의하면 규사 표면에 있는 산화철은 매킨나와이트의 코팅에 필수적인 역할을 하며 이것이 제거된 규사는 현저히 낮은 매킨나와이트 코

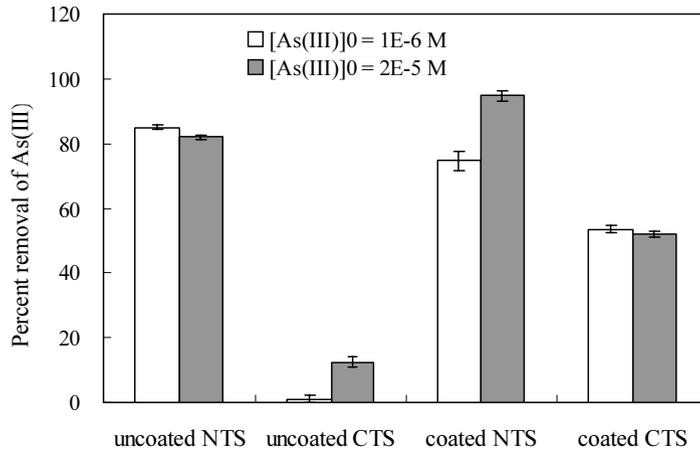


Fig. 6. Percent of arsenite removed by uncoated NTS (non-treated silica sand), uncoated CTS (chemically treated silica sand), mackinawite-coated NTS, and mackinawite-coated CTS at the initial arsenite concentration $[As(III)]_0$ of 1×10^{-6} and 2×10^{-5} M. Both coated materials are obtained at the optimal coating pH. Error bars correspond to one standard deviation.

팅량을 보였다. 한편, NTS의 경우 약 pH 5.4의 최적 코팅조건을 지나 pH가 증가함에 따라 코팅량이 감소하지만, pH 7에서부터 다시 코팅량이 증가해 pH 8에서 또 다른 최대값을 갖는다(Fig. 4). 금속 산화물의 영전하점이 대략 pH 8임을 고려할 때 (Gallegos, 2007), 이런 pH 8에서 코팅량의 재증가는 NTS 표면에 존재하는 산화철 등에 매킨나와이트가 부착되었기 때문이다. 이런 경향은 화학적 처리를 통해 불순물이 제거된 CTS에 의한 코팅에서는 관찰되지 않았다(Fig. 4).

매킨나와이트의 코팅상태를 확인하기 위해 코팅된 NTS와 CTS에 대해 주사전자현미경을 사용해 이미지를 얻었다(Fig. 5). 코팅된 NTS에는 100~500 nm 크기의 매킨나와이트가 다수 관찰되었으나(Fig. 5(a)), 코팅된 CTS에는 극소수의 매킨나와이트만이 발견되었다(Fig. 5(b)). 한편 매킨나와이트 입자(grain)의 크기(3.5~21.7 nm; Jeong *et al.*, 2008b)를 고려할 때, 매킨나와이트는 입자집합체 (particle aggregates)를 형성해 NTS 또는 CTS 표면에 코팅되었다. 또한 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 이 집합체들은 불균질한 패치형태로 분포하고 있다. 만약 매킨나와이트가 단일입자로 균질하게 코팅되었다면 규사 표면에 약 2~4층의 단층막을 형성했을 것이다.

아비산염의 흡착

코팅되지 않은 NTS와 CTS, 그리고 최적 pH에서 코팅된 NTS와 및 CTS를 사용해 아비산염(arsenite)의 흡착실험을 pH 7에서 실시했다. Fig. 6은 아비산염의 흡착실험에 대한 결과를 나타내며, 이로부터 다음과 같은 몇 가지 중요한 사항이 발견되었다.

첫째, 코팅되지 않은 NTS는 코팅되지 않은 CTS에 비해 아비산염을 훨씬 더 많이 제거했다. 코팅되지 않은 CTS는 영전하점이 실리카와 비슷하게 pH 2에 가까워 흡착실험이 진행된 pH 7에서 그 표면이 음전하를 띠게 되고, 결과적으로 아비산염은 표면배위결합(surface complexation)에 의해 제거되기 어렵다. 반면 코팅되지 않은 NTS의 경우 그 표면에 존재하는 금속 산화물의 영전하점은 pH 8에 가까워 pH 7에서 양전하를 띠게 되어, 아비산염은 금속 산화물과의 표면배위결합에 의해 쉽게 제거된다. 특히 자철석을 비롯한 철산화물은 아비산염을 표면배위결합에 의해 효과적으로 제거한다 (Jeong *et al.*, 2008a).

둘째, 코팅되지 않은 NTS와 코팅된 NTS에 의한 아비산염 제거율의 상대적 크기는 아비산염의 농도에 따라 달라졌다. 낮은 아비산염 농도(1.0×10^{-6} M)에서 코팅되지 않은 NTS가 코팅된 NTS에 비해 더 높은 제거율을 보였으나, 높은 농도(2.0×10^{-5} M)에서는 정반대의 결과를 얻었다(Fig. 6). 이런 상반된 결과는 아비산염 농도에 따른 그 흡착기

작(sorption mechanism)의 변화로 설명가능하다. 매킨나와이트의 영전하점은 $\text{pH} < 4$ 에 위치하기 때문에(Mullet *et al.*, 2004), 흡착실험이 진행된 $\text{pH} 7$ 에서 그 표면이 음전하를 띠게 되어 아비산염은 표면배위결합에 의해 제거하기 어렵다. 따라서 표면배위결합이 주요 흡착기작으로 작동하는 낮은 아비산염 농도에서 매킨나와이트의 코팅은 오히려 아비산염의 제거율을 감소시킨다. 반면 아비산염 농도가 높아짐에 따라 표면배위결합에 이용될 수 있는 표면반응기(reactive surface group)가 소진되고 이에 따라 AsS 및 As_2S_3 을 비롯한 황화비소로의 침전(precipitation)이 주 흡착기작이 된다(Han *et al.*, 2011b). 따라서 높은 아비산염 농도에서는 매킨나와이트로 코팅된 NTS는 황화비소의 침전에 필요한 황산염(sulfides)을 제공할 수 있어 코팅되지 않은 NTS에 비해 높은 제거율을 보인다.

셋째, 코팅된 CTS는 코팅된 NTS에 비해 아비산염에 대해 현저히 낮은 제거율을 보였다. 이는 두 규사에 코팅된 매킨나와이트 양의 차이에서 기인한 것으로 CTS에는 1 g당 0.043 mmol 매킨나와이트가, 반면 NTS에는 1 g당 0.101 mmol 매킨나와이트가 코팅되어 있었다. 특히 주목할 점은 코팅된 CTS는 코팅되지 않은 NTS와 비교해도 더 낮은 아비산염의 제거율을 보이고 있다는 것이다. 이것은 코팅법의 효과적 적용을 위해 규사 표면에 존재하는 산화철 등의 불순물이 반드시 필요함을 시사한다.

결 론

나노 크기의 매킨나와이트는 높은 반응성과 비표면적을 가지고 있어 오염물질의 정화에 필요한 촉매제 또는 반응제로 활용될 수 있다. 최근 들어 나노 크기 매킨나와이트를 이용한 염소유기화합물, 질산염 유기화합물 등의 분해 및 크롬산염, 중금속 이온 등의 흡착에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 하지만 나노 크기 매킨나와이트는 수용액 조성에 따라 콜로이드 안정성이 급격히 변해 지하수 흐름에 의해 쉽게 분산되거나 입자집적에 의해 지하수 공극을 막을 수 있다. 본 연구에서는 코팅법을 활용해 나노 크기 매킨나와이트를 투과반응벽에 적용하고자 한다. 나노 매킨나와이트를 화학적 처리를 하지 않은 규사(NTS)와 화학적 처리를 통해 표면의 불순물이 제거된 규사(CTS)를 이용해 코팅시켰으며, 아비산염과의 흡착실험을 통해 코팅에

의한 규사의 반응성을 관찰했다. 본 실험을 통해 다음과 같은 사실을 발견했다. 매킨나와이트의 코팅량은 규사 및 매킨나와이트의 표면전하와 매킨나와이트의 용해도에 밀접한 관련이 있으며, NTS와 CTS 모두 비슷하게 약 $\text{pH} 5.4$ 에서 최적의 코팅이 일어났다. NTS에 의한 최대 코팅량은 약 $0.101 \text{ mmol} \cdot \text{FeS/g}$ 이고, CTS에 의한 최대 코팅량은 $0.043 \text{ mmol} \cdot \text{FeS/g}$ 으로 NTS와 비교해 57%가량 코팅량이 감소했다. 이는 화학적 처리에 의해 규사 표면에 있던 산화철 등의 금속산화물이 제거되었기 때문이다. 한편, $\text{pH} 7$ 에서 코팅되지 않은 NTS는 코팅되지 않은 CTS에 비해 아비산염을 더 많이 제거했는데, 이는 NTS 표면에 존재하는 금속 산화물과 아비산염 간의 표면배위결합이 일어났기 때문이다. 또한 코팅되지 않은 NTS와 코팅된 NTS에 의한 아비산염의 상대적 제거율이 아비산염의 농도에 따라 달라졌다. 이것은 아비산염 농도에 따른 그 흡착기작의 변화에 기인한 것으로, 낮은 아비산염 농도에서는 표면배위결합이 높은, 아비산염 농도에서는 황화비소로의 침전이 작동했기 때문이다.

사 사

본 연구는 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

- Bebie, J., Schoonen, M.A., Fuhrmann, M., and Strongin, D.R. (1998) Surface charge development on transition metal sulfides: an electrokinetic study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62, 633-642.
- Burton, E.D., Bush, R.T., Sullivan, L.A., Hocking, R.K., Mitchell, D.R.G., Johnston, S.G., Fitzpatrick, R.W., Raven, M., McClure, S., and Jang, L.Y. (2009) Iron monosulfide oxidation in natural sediments: resolving microbially mediated S transformations using XANES, electron microscopy, and selective extractions. *Environmental Science and Technology*, 43, 3128-3134.
- Butler, E.C. and Hayes, K.F. (1998) Effects of solution composition and pH on the reductive dechlorination of hexachloroethane by iron sulfide. *Environmental Science and Technology*, 32, 1276-1284.
- Coston, J.A., Fuller, C.C., and Davis, J.A. (1995) Pb^{2+} and Zn^{2+} adsorption by a natural aluminum-bearing and iron-bearing surface coating on an aquifer sand.

- Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 3535-3547.
- Edwards, M. and Benjamin, M.M. (1989) Adsorptive filtration using coated sand: a new approach for treatment of metal-bearing wastes. Water Pollution Control Federation, 61, 1523-1533.
- Gallegos, T.J. (2007) Sequestration of As(III) by synthetic mackinawite under anoxic conditions. Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI. 40-50p.
- Han, Y.-S., Gallegos, T.J., Demond, A.H., and Hayes, K.F. (2011a) FeS-coated sand for removal of arsenic(III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers. Water Research, 45, 593-604.
- Han, Y.-S., Jeong, H.Y., Demond, A.H., and Hayes, K.F. (2011b) X-ray absorption and photoelectron spectroscopic study of the association of As(III) with nanoparticulate FeS and FeS-coated sand. Water Research, 45, 5727-5735.
- Henderson, A.D. and Demond, A.H. (2007) Long-term performance of zero-valent iron permeable reactive barriers: a critical review. Environmental Engineering Science, 24, 410-423.
- Jeong, H.S., Lee, W.C., Cho, H.G., and Kim, S.O. (2008a) Study on adsorption characteristics of arsenic on magnetite. Journal of Mineralogical Society of Korea, 21, 425-434 (in Korean with English abstract).
- Jeong, H.Y. and Hayes, K.F. (2007) Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by mackinawite (FeS) in the presence of metals: reaction rates. Environmental Science and Technology, 41, 6390-6396.
- Jeong, H.Y., Lee, J.H., and Hayes, K.F. (2008b) Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area. Geochimica et Cosmochimica Acta, 72, 493-505.
- Kuan, W.H., Lo, S.L., Wang, M.K., and Lin, C.F. (1998) Removal of Se(IV) and Se(VI) from water by aluminum-oxide-coated sand. Water Research, 32, 915-923.
- Kunze, G.W. and Dixon, J.B. (1986) Pretreatment for mineralogical analysis in methods of soil. In Physical and Mineralogical Methods (ed. Klute, A), American Society of Agronomy and Soil Science Society of America, Wisconsin, 91-100.
- Lo, S.L., Jeng, H.T., and Lai, C.H. (1997) Characteristics and adsorption properties of iron-coated sand. Water Science and Technology, 35, 63-70.
- Manning, B.A., Hunt, M.L., Amrhein, C., and Yarmoff, J.A. (2002) Arsenic(III) and arsenic(V) reactions with zerovalent iron corrosion products. Environmental Science and Technology, 36, 5455-5461.
- Morse, J.W. and Arakaki, T. (1993) Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite (FeS). Geochimica et Cosmochimica Acta, 57, 3635-3640.
- Mullet, M., Boursiquot, S., and Ehrhardt, J.J. (2004) Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS. Colloids and Surfaces A, 244, 77-85.
- Patterson, R.R., Fendorf, S., and Fendorf, M. (1997) Reduction of hexavalent chromium by amorphous iron sulfide. Environmental Science and Technology, 31, 2039-2044.
- Rickard, D. (1995) Kinetics of FeS precipitation. part I. competing reaction mechanisms. Geochimica et Cosmochimica Acta, 59, 4367-4379.
- Scheidegger, A., Borkovec, M., and Sticher, H. (1993) Coating of silica sand with goethite: preparation and analytical identification. Geoderma, 58, 43-65.
- Viollier, E., Inglett, P.W., Hunter, K., Roychoudhury, A.N., and Van Cappellen, P. (2000) The ferrozine method revisited: Fe(II)/Fe(III) determination in natural waters. Applied Geochemistry, 15, 785-790.
- Wolthers, M., Charlet, L., Meijden, C.H., Linde, P.R., and Rickard, D. (2005) Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: sorption of arsenic(V) and arsenic(III) onto disordered mackinawite. Geochimica et Cosmochimica Acta, 69, 3483-3492.
- Xu, Y. and Axe, L. (2005) Synthesis and characterization of iron oxide coated silica and its effect on metal adsorption. Journal of Colloid and Interface Science, 282, 11-19.

접수일(2012년 10월 22일), 수정일(1차 : 2012년 12월 2일),
 게재확정일(2012년 12월 12일), 책임편집위원 : 김순오