

Monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)의 특성 및 수중 5가 비소 제거기작 규명 The investigation of As(V) removal mechanism using monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$) and its characteristics

김기백 · 심재호 · 최원호 · 박주양*

K. B. Kim, J. H. Shim, W. H. Choi and J. Y. Park *

한양대학교 건설환경공학과

(2011년 11월 16일 접수; 2012년 2월 13일 수정; 2012년 2월 14일 채택)

Abstract

Experiments for As(V) removal using synthesized Ca-Al-monosulfate was performed from the water contaminated with arsenate. Monosulfate is known as LDHs (Layered Double Hydroxides) which is one of the anionic clay minerals. Monosulfate was synthesized mixing C_3A (tricalcium aluminate), gypsum (calcium sulfate), and water with an intercalation method. The product from the synthesis was characterized by FE-SEM, WDXRF, PXRD, and FT-IR. Experiments with different doses of monosulfate were carried out for kinetic. As a result of experiment, the concentration of As(V) was reduced from 0.67 mM to 0.19 mM (0.67mM of monosulfate) and 0.178 mM (1.34 mM of monosulfate). The concentration of sulfate was increased with As(V) decrease. The result of PXRD showed that the d-spacing of inter layer (d_{003} peak) was shifted from 8,927 Å to 8,095 Å because the sulfate in the inter layer of monosulfate was exchanged arsenate with water molecules bonded. From the FT-IR results, a new single band (800 cm^{-1}) was observed after the reaction of monosulfate and As(V). The arsenic removal can be regarded as anion exchange mechanism that is one of the characteristics of LDHs from the results of PXRD and FT-IR analysis.

Keywords : Layerd Double Hydroxides, Monosulfate, Arsenic, Anion-exchange, Inter layer, Main layer

1. 서론

Layered double hydroxides (LDHs)는 층상구조를 가지고 있는 점토성 물질로서 음으로 하전된 inter layer와 양으로 하전된 main layer로 구성되어 있다(Dadwhal et al., 2009; Duan et al., 2005; Hibino et al., 2009). LDHs 물질은 main layer의 2가 금속이온 중 일부가 3가 금속으로 치환되며 발

생한 전하 불균형에 의해 음이온이 inter layer로 층간 삽입됨으로써 형성된다(Rhee et al., 1995).

LDHs는 일반적으로 $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2]^{x+}(\text{A}_{x/n})^{n-}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ 로 표현되며, M^{2+} 로서 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} 등과 Al^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} 등의 M^{3+} , 그리고 A^{n-} 로서 Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} 및 HAsO_4^{2-} 등이 보고되었다

* Corresponding author : E-mail : jooypark@hanyang.ac.kr

(Cavani et al., 1991; Chitrakar et al., 2011). LDHs는 이러한 층상구조에 의해 여러 가지 독특한 특성을 나타내며, 특히 inter layer의 음이온이 외부의 음이온과 치환되는 이온교환능이 탁월하여 최근 이를 이용한 음이온성 오염물질 제거 연구가 활발히 이루어지고 있다(Rhee et al., 1995; Woo et al., 2010; Hibino et al., 2009). Mg-Al-LDH (Dadwhal et al., 2009; Yang et al., 2005), Mg-Fe-LDH (Carja et al., 2008; Türk et al., 2009) 등은 그 대표적인 LDHs 물질로서, 이를 이용한 NO_3^- , Cl^- 및 CrO_4^{2-} 제거 연구 등이 수행되었으며, 특히 비소를 제거하기 위한 목적으로 LDHs를 이용한 연구가 다수 보고되고 있다(Dadwhal et al., 2009; Yang et al., 2005; Carja et al., 2008). LDHs를 이용하여 흡착제거가 어려운 저농도 수중비소 처리에도 효과적인 것으로 알려져 있으며, 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ 이하의 저농도 비소 처리시 Mg-Fe-LDH를 이용하여 약 90%의 제거효율을 얻을 수 있는 것으로 보고된바 있다(Yang et al., 2005; Bujdosó et al., 2009).

본 연구에서는 시멘트 수화물 중 LDHs계 물질인 monosulfate ($\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)\cdot 12\text{H}_2\text{O}$)를 선별하여 이를 이용한 비소처리를 연구하고자 하였다.

Monosulfate는 시멘트 화학에서 대표적인 AFm (alumino-ferrite-mono) phase 물질로서, Fig. 1과 같이 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 와 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 등의 수산화물로 구성된 main layer와 SO_4^{2-} 및 결합수로 구성된 inter layer로 이루어져 있다(Matschei et al., 2007). AFm phase와 AFt (alumino-ferrite-tri) phase는 대표적인 calcium sulfoaluminate hydrates 물질로서, 두 물질 모두 SO_4^{2-} 의 이온교환에 의해 외부 음이온을 치환할 수 있으며(Christensen et al., 2004; Matschei et al., 2007), 특히 AFm phase의 이온교환능은 AFt phase보다 높은 것으로 알려져 있다(Glasser et al., 1999). 그럼에도 불구하고 시멘트 수화물을 이용한 오염물 제거연구는 그 합성의 용이함으로 인하여 대표적 AFt phase 물질인 ettringite ($\text{Ca}_6\text{Al}_2\text{O}_6(\text{SO}_4)_3\cdot 32\text{H}_2\text{O}$)를 위주로 수행되어 왔으며(Myneni et al., 1997), 상대적으로 monosulfate를 이용한 연구는 거의 전무한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 수중 5가 비소 처리를 위하여 LDH계 시멘트 수화물인 monosulfate를 선택하여 이를 합성 및 규명 하였고, 수중 5가 비소 처리 시 제거효율과 기작 규명을 목적으로 한다. 이를 위하여 먼저 기 보고된 다양한 문헌들을 토대로 순수한 monosulfate를 합성하고 그 화학적 특성을 다양한 분석기기를 이용하여 검증하였으며, 주입량에 따른 비소처리 동력학 회분식 실험을 통해 비소제거 특성을 파악하고 제거기작을 규명하였다.

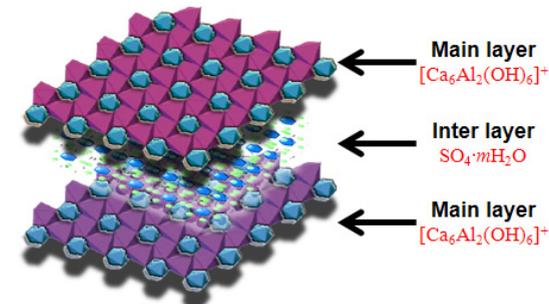


Fig. 1 The Structure of a Ca-Al-monosulfate

2. 실험재료 및 방법

2.1. Monosulfate 합성

Monosulfate는 시멘트 클링커의 주요 광물 중 하나인 tricalcium aluminate ($\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$, C_3A)와 gypsum ($\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)의 수화반응에 의해 형성된다(Christensen et al., 2004). 따라서 본 연구에서는 monosulfate의 합성에 앞서 C_3A 를 먼저 제조하였다. 이를 위하여 calcium carbonate (CaCO_3 , Sigma Aldrich, 99%)와 aluminium hydroxide ($\text{Al}(\text{OH})_3$, Sigma Aldrich)를 3:2 몰 비로 혼합하여 90 rpm에서 1시간 동안 교반한 후, 이 혼합시료를 백금사발에 넣어 중온전기로에서 72 시간 동안 1,300 $^{\circ}\text{C}$ 로 고온소성 하였다. 혼합시료의 반응을 활성화하기 위하여 소성 중 매 24 시간 마다 시료를 꺼내어 재혼합 하였다(Mosalamy et al., 1984; Clark and

Brown, 1999; Christensen et al., 2004). 이렇게 제조된 C₃A를 gypsum (Sigma Aldrich, 99%)과 물 비율 1:1로 혼합한 후 S/L비가 1:10이 되도록 초순수를 주입하여 36 시간 동안 80~90 °C로 중탕교반하였다(Christensen et al., 2004). 이러한 수화반응 후 GF/C 필터(Whatman[®], Ø 55 mm)를 이용하여 잔여물을 얻었으며, 이를 진공 데시케이터에서 72 시간 동안 완전 건조 후 막자사발을 이용하여 분말 형태의 monosulfate를 제조하였다. 모든 합성 과정은 대기 중 CO₂에 의한 오염을 막기 위해 무산소 챔버 내 N₂ 대기 하에서 진행되었다.

2.2 Monosulfate를 이용한 비소 제거 kinetic 실험

Sodium arsenate (Na₂HAsO₄·7H₂O, Yakuri Pure Chemicals)를 이용하여 50 mg/L (0.667 mmol/L)의 인공비소폐수를 제조하였다. 비소의 경우 pH에 영향을 받는 물질로써 pH의 변화에 의하여 H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ 그리고 AsO₄³⁻ 등과 같이 다양한 형태로 존재하게 된다(Moha et al., 2007). 따라서 실험에 들어가기 앞서 monosulfate와 혼합 시 비소의 존재 형태를 파악하기 위하여 1 L의 volume flask에 0.667 mmol/L의 비소 오염수와 0.667 mmol의 monosulfate를 넣고 pH를 측정할 결과 10~11로 측정되어 비소가 HAsO₄²⁻(pKa=11.5) 형태로 수중에 존재할 것으로 추측하였다(Mohan et al., 2007). 따라서 monosulfate 내의 SO₄²⁻와 비소 오염수내의 HAsO₄²⁻가 1:1의 몰비율로 음이온 교환반응을 일으킬 것으로 예상하였다. Monosulfate의 음이온 교환 제거 방식에 따라서 inter layer내의 SO₄²⁻ 당량과 비소 오염수내에 포함되어 있는 HAsO₄²⁻와의 당량을 맞추어 monosulfate의 함량을 비소 당량 대비 0.5배, 1배 및 2배로 하여 실험을 실시하였다. 1 L volume flask를 회분식 반응조로 이용하였으며 반응기 내에 마그네틱 바를 넣어 교반기에서 300 rpm으로 24 시간 동안 교반하였다. 샘플링 된 시료는 20분간 2,000 rpm으로 원심분리를 한 후 상등

액을 채취하여 0.45 µm syringe filter로 여과한 후 비소 농도를 측정하였다.

2.3. 분석방법

2.3.1 합성된 시료의 분석

합성된 monosulfate와 회분식 실험 후 monosulfate의 분석을 위해 field-emission scanning electron microscope (FE-SEM, Carl Zeiss SUPRA 55VP)을 이용하여 합성된 수화물의 입체결정구조를 관찰하였고, powder X-ray diffraction (PXRD, Bruker AXS D5005 goniometer)를 이용하여 조사 속도는 2° min⁻¹, 측정범위는 2θ = 5~90°, 그리고 조사 광은 Cu K_{α1}(λ=0.154 nm)으로 하여 분석하였다. 또한 Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR, Thermo Scientific Nicolet 6700)를 이용하여 400~4,000 cm⁻¹의 파장 범위를 측정하였다. 정량분석을 위하여 Wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF, Bruker AXS S4 PIONEER)를 이용하여 합성된 시료 원소분석을 하였다.

SO₄²⁻의 농도는 HACH DR2800 portable spectrophotometer(Hach Company) 기기를 이용하였으며, sulfaver[®] 4 sulfate reagent 시약을 이용하여 HACH method 8051로 분석하였다. pH는 pH/ISE meter (Thermo Orion 720A⁺)와 pH electrode (9157BN)을 이용하여 측정하였다.

2.3.2 As(V), Ca⁺², Al⁺³ Concentration

수중 비소 농도 분석은 원자흡수분광법-수소화물 방법으로 하였으며, atomic adsorption spectrophotometer (AAS Vario 6, Analytik Jena)에 hydride (Analytik Jena)를 연결하여 파장 193.7 nm에서 측정하였다. 모든 분석 시약은 As(V)에서 As(III)으로 예비환원과정을 거친 후 3% HCl로 희석하여 사용하였다. Ca⁺²와 Al⁺³는 atomic adsorption spectrophotometer를 이용하여 422.7nm, 374 nm의 조건으로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합성된 Monosulfate 규명

먼저 합성한 monosulfate의 구조적 특성을 살펴 보기 위하여 PXRD 분석을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Monosulfate는 2개의 main layer와 1개의 inter layer를 가지는 물질로써 hexagonal 형태의 육방 결정계로 알려져 있다. 합성된 monosulfate는 특징적인 (hkl) 굴절 peak을 지니며 가장 중요한 굴절 peak은 (003)면과 (006)면으로 알려져 있다(JCPDS No.45-0158). (003)면은 두 main layer 사이의 거리를 나타내는 회절 peak이며, (006)면은 (003)면의 harmonic peak으로서 그 절반의 d-spacing 값을 나타내는 것이 일반적이다. 합성된 monosulfate의 (003)면은 9.88°, 그리고 (006)면은 19.86° 부근으로 측정되었으며, Bragg's equation을 통하여 각 peak에 대한 d-spacing 값을 계산한 결과, d₀₀₃ 값은 8.927 Å, d₀₀₆ 값은 4.467 Å으로 각각 계산 되었다. 이는 기존연구(Hibino and Ohya, 2009) 및 JCPDS No.45-0158의 수치와 부합하는 결과이며, 이를 통해 a = 5.761 Å, c = 26.831 Å의 격자상수를 갖는 육방결정계 형태로 올바르게 합성되었음을 알 수 있었다. 이 외에도 (100)면의 peak을 비롯한 약한 intensity의 굴절 peak도 함께 검출 되었는데, 이는 ettringite에서 나타나는 peak으로써(JCPDS No.41-1451), 합성된 시료는 monosulfate와 함께 소량의 ettringite를 포함하고 있음을 알 수 있었다.

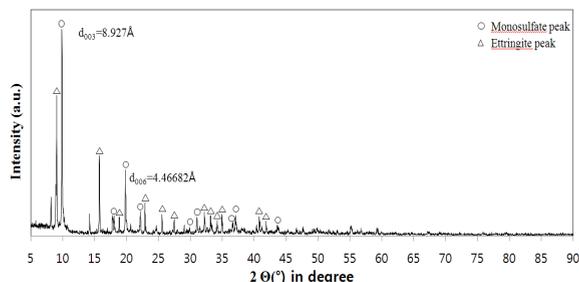


Fig. 2 Result of XRD analysis of synthesized monosulfate

PXRD 결과를 바탕으로 합성된 monosulfate의 입

체결정구조를 관찰하기 위하여 FE-SEM촬영을 하였다. Fig. 3에 나타난 바와 같이 입자 직경이 5~20 μm로 이루어진 hexagonal 판형태가 뚜렷하게 관찰 되었다. 판상구조의 결정체와 함께 침상구조의 결정체 역시 소량 분포하는 것을 확인 할 수 있었는데 이는 PXRD 결과에서도 확인한 바와 같이 합성된 monosulfate에 미량 분포하고 있는 ettringite 상이라고 판단되어진다. 합성된 monosulfate는 시료 전부분에 걸쳐 monosulfate가 고르게 분포하고 있으며, 그 직경과 판상구조 역시 일반적으로 알려진 monosulfate의 형태로 확인되었다(Cavaini et al., 1991; Baur et al., 2004; Matschei et al., 2007; Mineni et al., 1997).

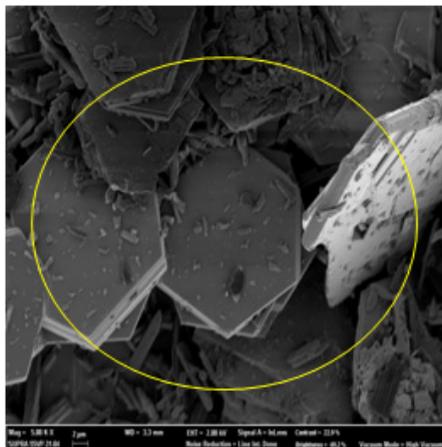


Fig. 3 FE-SEM micrograph of monosulfate with magnification 5K

합성된 monosulfate의 원소 분석을 위하여 WDXRF를 이용해 시료의 구성 원소 정량 분석을 수행하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 합성된 monosulfate는 이론적인 monosulfate(Ca₄Al₂O₆(SO₄)·12H₂O)의 결과와 비슷한 양상을 보이고 있으며, WDXRF를 통한 시료 성분 분석 결과 O가 가장 많은 부분을 차지하고 있는데, 이는 main layer의 OH와 inter layer내에 존재하는 결합수 때문이다. 이 밖에 main layer에 위치한 Ca, S의 함량이 이론적인 수치 보다 높게 나타나며, 이 이유는 monosulfate의 합성과정에서 C₃A와 반응되지 않은 gypsum 소

량 존재했기 때문이라고 생각되어진다. LDHs는 $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A_{x/n})^n \cdot mH_2O$ 의 형태의 물질로 여기서 x는 monosulfate의 순도를 결정한다. WDXRF 원소 분석 결과를 통해 x 값을 구하였다. $x = [M^{3+}]/([M^{2+}]+[M^{3+}])$ 으로 본 연구에서 합성된 monosulfate는 Molar fraction(x) = $[Al^{3+}]/([Ca^{2+}]+[Al^{3+}])$ 이다. x가 (0.23≤x≤0.33)의 범위에 들어갈 경우 높은 순도를 가진 것으로 본다. 계산결과 합성된 monosulfate의 x 값은 0.2633으로 높은 순도를 가진 것으로 확인되었다(Cavani et al., 1991).

Table 1. WDXRF result of the quantitative contents of the synthesized monosulfate

XRF analysis of monosulfate		
Formula	Theoretical content (%)	Experimental content (%)
O	60.43	51.60
Ca	25.75	31.34
S	8.67	9.47
Al	5.15	7.54
others	0.00	0.05
Total	100.00	100.00

3.2 Monosulfate 이용한 비소 제거 동역학 실험

WDXRF의 정량분석 결과를 바탕으로 합성 monosulfate 내 sulfur 함량을 이용하여 비소 제거 동역학 실험의 monosulfate 주입량을 산정하여 Table 2에 정리하였다. 비소의 초기 농도는 0.667 mmol/L 이며 $HAsO_4^{2-}$ 의 물에 대비하여 0.5, 1.0 및 2.0 몰 비의 SO_4^{2-} 가 주입되므로 monosulfate의 양을 0.2077 g/L (0.334 mmol/L), 0.4154 g/L (0.667 mmol/L), 0.8309 g/L (1.335 mmol/L)로 하여 실험하였다.

Table 2. Dosage ratios of $HAsO_4^{2-}$ to SO_4^{2-} and the amount of monosulfate

Experiment Set	Ratios of $HAsO_4^{2-}$ to SO_4^{2-}	Dosage amount
A	1 : 0.5	0.2077 g/L (0.334 mmol/L)
B	1 : 1.0	0.4154 g/L (0.667 mmol/L)
C	1 : 2.0	0.8309 g/L (1.335 mmol/L)

Monosulfate를 이용한 비소제거 동역학 실험을

Fig. 4에 나타내었다. 실험 A의 경우 비소농도의 감소가 거의 나타나지 않았는데, 그 이유는 용해도보다 낮은 monosulfate의 주입으로(Chrysochoou and Dermatas 2006) 시료가 비소 오염수 내에 용해되어 식(1)과 같이 결정구조의 붕괴로 이온교환이 일어나지 않은 것으로 판단되어진다(Matschei et al., 2007).

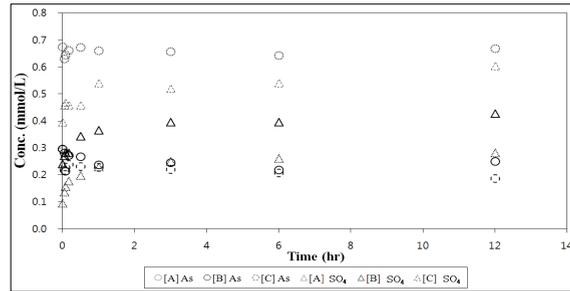
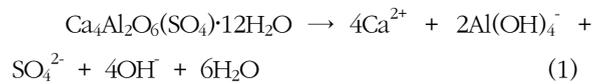


Fig. 4 Kinetics of arsenate removal by different ratios of monosulfate

실험 B의 경우 초기 0.667 mM의 비소 농도가 3분이 지난 후 0.281 mM로 감소하였고, 실험 C의 경우 0.216 mM로 67%의 제거 효율을 확인하였다. Monosulfate의 주입과 동시에 빠른 비소 제거효율을 나타내었으며, 주입량이 많을수록 제거효율은 높게 나타났다. 12 시간이 지난 후 평형농도에 도달했으며, 평형농도는 실험 B의 경우 0.21 mM, 실험 C의 경우 0.186 mM의 농도를 나타내어 주입량이 많은 실험 C의 제거효율이 높게 나타났다. 비소 농도는 monosulfate와 반응 1 시간 이내에 평형농도의 90%에 해당하는 제거가 이루어졌다. SO_4^{2-} 분석 결과, 반응 3분 후 실험 B의 경우 0.24 mM, 실험 C의 경우 0.40 mM로 농도가 상승하는 양상을 띄고 있으며, SO_4^{2-} 주입량이 많을수록 수중 내 높은 농도를 띄는 것으로 확인 되었다. 비소와 물 대비 2배의 SO_4^{2-} 를 주입한 실험 C의 경우 12 시간에서 가장 높은 농도인 0.60 mM을 보이며, 비소 농도

변화와 동일하게 12 시간에서 평형농도에 도달하였다. 초기 inter layer에 위치하고 있는 SO₄²⁻가 수중으로 빠져나오며, 반대로 비소의 농도가 점점 줄어든 것을 통해 음이온 물질간의 이온교환을 통한 제거가 이뤄지고 있음을 확인하였다. Monosulfate의 주입 후 비소 오염수의 수중 내 pH 변화 양상에 대하여 Fig. 4에 나타내었다. pH 측정 결과 monosulfate를 주입한 후 실험 A, B, C에서 pH가 11.2~11.6으로 나타났는데, HAsO₄²⁻의 pKa는 11.5로 시료와 반응 후 비소는 대부분 HAsO₄²⁻로 존재하며 inter layer의 SO₄²⁻가 HAsO₄²⁻로 음이온교환을 하여 제거가 이뤄지는 것으로 판단된다. 비소 농도 측정과 함께 monosulfate에서 main layer에 위치하는 양이온 물질인 Ca²⁺과 Al³⁺의 농도 분석을 한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 분석 결과 식(1)에 따라 monosulfate는 calcium과 aluminium으로 분해가 일어나며 강염기 조건하에 용해된 Ca(OH)⁺, Al(OH)₄⁻에 의해 hydroxy-AFm상인 [Ca₂Al(OH)₆]⁺로 형성 되어질 수 있다. 따라서 Friedel's salt의 형성과정과 유사하게 HAsO₄²⁻와 물분자들로 이루어진 inter layer가 calcium과 aluminum 수산화물로 이루어진 main layer층에 결합 되어질 수 있다. 하지만 실험 B의 경우 monosulfate의 주입량의 증가에도 불구하고 비소제거량이 뚜렷하게 증가하지 않아, 이러한 monosulfate의 용해와 arsenic salt 형성만으로는 그 메커니즘을 설명하기 부족하다. 그러므로 이온교환을 통한 제거가 주요 메커니즘을 작용하는 것으로 판단된다.

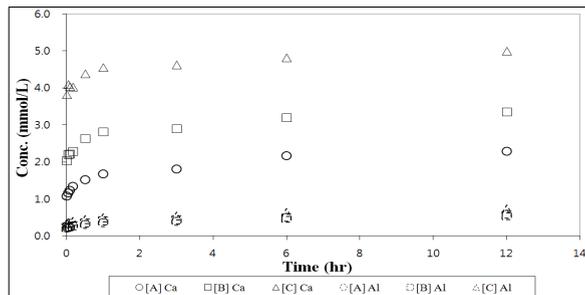


Fig. 5 The concentration of Ca²⁺ and Al³⁺ in water with time variation after reaction

3.3 비소제거실험 후 시료의 분석

비소와 반응 12시간이 경과한 monosulfate 시료에 대한 PXRD 분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 B, C에 대한 비소와의 반응 전·후 시료를 통해 monosulfate의 결정 구조와 d-spacing의 변화를 관찰하였다. 실험 A의 경우 오염수 내에 monosulfate가 용해가 되어 반응 후 시료를 얻을 수 없어 B, C에 대한 분석만 실시하였다. 반응 전 9.88°, 19.86°에 위치한 굴절 peak이 10.92°, 21.88°로 이동한 것을 확인하였다. 이러한 peak 이동현상은 inter layer의 물질이 SO₄²⁻에서 HAsO₄²⁻로 이온교환이 되어 결정 구조의 변화가 일어난 것으로 판단된다(Prasanna and Kamath, 2009). 실험 B, C의 경우 inter layer의 이온교환을 통해 층의 변화가 생겨 d-spacing은 d003 = 8.095 Å, d006 = 4.306 Å으로 반응 전과 비교 시 각각 0.837 Å, 0.408 Å의 변화가 나타나고 있다. 이는 SO₄²⁻와 물 분자로 이루어진 inter layer가 HAsO₄²⁻와 물 분자로 이루어진 inter layer의 변화로 인한 결과로 생각되어지며, B의 경우 peak의 intensity가 반응 전 시료의 peak에 비하여 감소하였다. 그러한 이유는 비소 오염수와 반응 후 monosulfate가 수중에 용해되었고 이는 intensity의 감소를 가져온 것으로 판단되어진다.

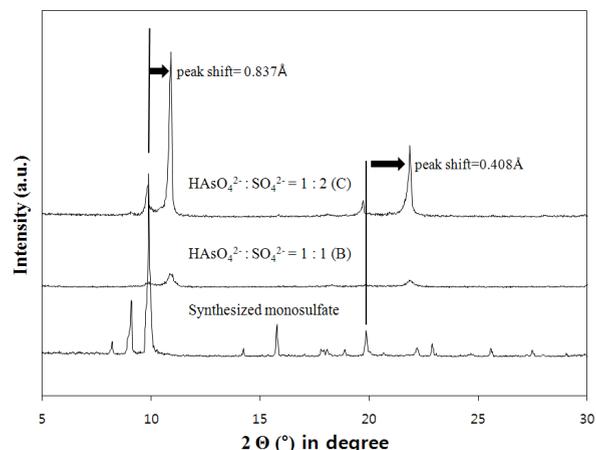


Fig. 6 The result of PXRD analysis, before and after reaction of arsenic and monosulfate

비소와 반응 전·후 시료에 대한 FT-IR 분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 3,000~3,500 cm⁻¹의 넓은 영역은 main layer 내의 OH 그룹을 의미하는 것으로 반응 전·후를 비교하면 파장이 감소한 것을 알 수 있다. 이는 main layer의 calcium과 aluminium의 감소로 인해 OH 역시 감소하여 나타난 결과이다(Black et al., 2006). 1,650 cm⁻¹를 중심으로 하는 영역은 물의 결합진동(δ H₂O)으로 inter layer층의 d-spacing 감소로 인해 파장 역시 감소한 것으로 판단된다. 1,100 cm⁻¹의 영역은 inter layer 내의 물질인 SO₄²⁻(ν 3)를 의미하는데 반응 전 강한 peak을 띄고 있었으나 비소와의 반응 후 peak이 감소한 것을 알 수 있다. 이는 SO₄²⁻가 HAsO₄²⁻와의 음이온교환에 의해 inter layer내 SO₄²⁻의 감소로 인한 결과이며, 이와 반대로 800 cm⁻¹ 영역의 경우 반응 전·후를 비교 시 상반되는 파장을 확인 할 수 있다. 이 영역은 monosulfate내의 inter layer로 삽입 되어진 비소에 대한 파장으로 비소 오염수와 반응 후 비소 peak이 생성되었다(Frost 2009; Grover et al., 2010).

FT-IR 분석 결과를 통해 반응전 monosulfate의 inter layer에 존재하던 SO₄²⁻가 HAsO₄²⁻ 음이온과 접촉 시 이온교환을 통해 수중으로 빠져나오며, SO₄²⁻가 빠져 나온 inter layer에 층간이온삽입(intercalation)으로 비소 이온이 결합되어진 것을 확인 할 수 있다.

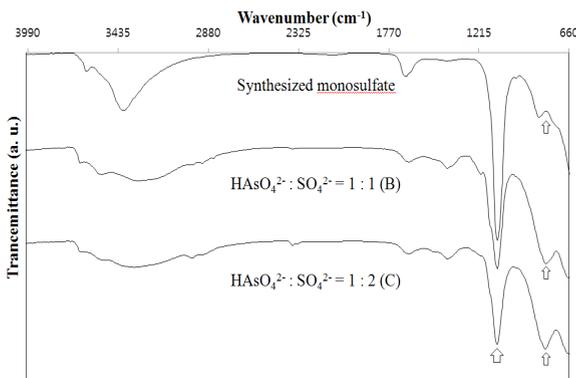


Fig. 7 The result of FT-IR, before and after reaction of monosulfate and arsenic

4. 결론

Monosulfate 체계의 층상이중수산화물의 합성과 monosulfate의 비소 제거 가능성에 대하여 실험적으로 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1) FE-SEM, XRF를 이용한 원소분석 및 결정 구조 관찰 결과와 PXRD, FT-IR 분광분석을 통해 합성된 monosulfate가 층상이중수산화물(LDHs)의 층상구조를 이루고 있음을 확인하였으며, 높은 순도를 가진 monosulfate를 제조하였다.

2) 실험 B,C 결과 초기 농도 0.667 mM의 비소 오염수를 0.18, 0.178 mM까지 제거하였고, 1 시간 이내에 반응의 90%가 이뤄지는 빠른 제거능력을 가지고 있으며, monosulfate의 이용하여 효과적인 비소 제거 흡착제로써의 적용성을 확인하였다.

3) PXRD와 FT-IR 분석 결과를 통해 inter layer의 결정구조의 변화와 비소가 inter layer로 층간이온삽입 되었음을 확인하였다. 이는 Monosulfate를 이용한 비소 제거가 inter layer의 음이온 물질간의 이온 교환을 통해 이뤄지고 있음을 증명하였다.

4) 층상이중수산화물의 흡착 제거 특징인 이온교환을 통한 음이온성 오염물질 제거를 확인 하였으며, 이러한 특징을 이용하여 본 실험에서 제거 물질로 이용되어진 비소 뿐만 아니라 NO₃⁻, HPO₄⁻, CN⁻ 등과 같은 음이온성 오염물질에 대한 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 핵심연구지원사업(2011-0027581)의 지원을 받아 시행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

- 김윤희, 한무영, (1999) "음용수에서 비소의 건강상 위해성과 제거기술의 동향", 대한환경공학회 99추계학술연구발표회 논문집(1), Vol. 11 pp. 5-6
- 이석우, 강문자, 문희정 (1995) "Characterization of Layered Double Hydroxides(Mg-Al-CO₃ systems) and Rehydration Reaction of Their Calcined Products in Aqueous Chromate Solution" 한국화학학회 Vol 39, pp. 627-634
- Black, L., Breen, C., Yarwood, J., Deng, C.S., Phipps, J., Maitland, G., (2006) "Hydration of tricalcium aluminate (C₃A) in the presence and absence of gypsum - Studied by Raman spectroscopy and X-ray diffraction" J. Mater. Chem, 16(13), pp. 1263-1272
- Baur, I., Keller P., Mavrocordatos, D., Wehrli B. & Johnson C. A. (2004) "Dissolution-precipitation behaviour of ettringite, monosulfate, and calcium silicate hydrate" Cem. Concr. Res. 34(2), pp. 341-348
- Bujdosó, T., Patzkó, A., Galbács, Z., Dékány, I., (2009) "Structural characterization of arsenate ion exchanged MgAl-layered double hydroxide" Clay Science 44. pp. 75-82
- Carja, G., Ratoi, S., Ciobanu, G., Balasanian, I., (2008) "Uptake of As(V) from aqueous solution by anionic clays type FeLDHs" Desalination 223, 243-248
- Cavani, F., Trifiro, F., Vaccari, A. 1991. "Hydrotalcite-type anionic clays; preparation, properties and applications" Catal. Today 11, pp. 173-301
- Chitrakar, R., Makita, Y., Sonoda, A., Hirotsu, T., (2011) "Synthesis of a novel layered double hydroxides [MgAl₄(OH)₁₂(Cl)₂·2.4H₂O and its anion-exchange properties" Journal of Clay Science 45, pp. 123-132
- Christensen, A.N., Jensen, T.R., Hanson, J.C. (2004) "Formation of ettringite, AFt, and monosulfate, AFm-14, in hydrothermal hydration of Portland cement and of calcium aluminum oxide-calcium sulfate dihydrate mixtures studied by in situ synchrotron X-ray powder diffraction" J. Solid State Chem. 177(6), pp. 1944-1951
- Chrysochoou, M., Dermatas, D., (2006) "Evaluation of ettringite and hydrocalumite formation for heavy metal immobilization: Literature review and experimental study" Journal of Hazardous Materials 136, pp. 20-33
- Clark, B.A., & Brown, P.W. (1999) "The formation of calcium sulfoaluminate hydrate compounds" Part I. J. Am. Ceram. Soc. 82(10), pp. 2900-2905
- Dadwhal, M., Ostwal, M.M., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis, T.T (2009) "Adsorption of Arsenic on Conditioned Layered Double Hydroxides: Column Experiments and Modeling" Ind. Eng. Chem, 48, pp. 2076-2084
- Duan, X., Evans, D.G. (2005) "Layered double Hydroxides" Library of Congress Control Number: 2005930165 ISSN 0081-5883
- Frost, R. L. 2009 Raman and infrared spectroscopy of arsenates of the roselite and fairfieldite mineral subgroups. Spectrochim. Acta A. 59(12), pp. 2797-2804
- Glasser, F.P., Kindness, A., Stronach, S.A., (1999) "Stability and solubility relationships in AFm phases Part I. Chloride, Sulfate and hydroxide" Cement and Concrete Research 29, pp. 861-866
- Grover, K., Komarneni S., Katsuki H. (2010) "Synthetic hydrotalcite-type and hydrocalumite-type layered double hydroxides of arsenate uptake" Appl. Clay Sci. 48(4), pp. 631-637
- Hibino, T., & Ohya, H., (2009) "Synthesis of crystalline layered double hydroxides: precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions" Journal of Hazardous Materials: 185, pp. 1435-1439
- Masscheleyn, P.H., Delaune, R.D., Patrick, Jr, W.H. (1991) "Effect of redox potential and pH on arsenic speciation and solubility in a contaminated soil" Environ. Sci. Technol Vol. 25, pp. 1414-1419
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., (2007) "The AFM phase in Portland cement" Cement and Concrete Research 37, pp. 118-130
- Mohan, D., Pittman Jr., C.U. (2007) "Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents-A critical review" Hazardous Materials, Vol. 142 pp. 1-53
- Mosalamy, F.H., Shater, M.A., El-Didamony, H., El-Sheikh, R. (1984) "Hydration mechanism of tricalcium aluminate with lime at 1:1 mole ratio at low water/solid ratio and in suspension" Thermochim. Acta, 74(1-3), pp. 123-129

- Mukherjee, A.B. and Bhattacharya, P. (2001) " Arsenic in groundwater in the Bengal delta plain" Environ Rev, Vol. 9 pp. 189-220
- Myneni, S.C.B., Traina, S.J., Logan, T.J., Waychunas, G.A., (1997) "Oxyanion behavior in alkaline environments: Sorption and desorption of arsenate in ettringite" Environ. Sci. Technol. Vol. 31, pp 1761-1768
- Prasanna S.V., Kamath P. (2009) "Synthesis and Characterization of arsenate-intercalated layered double hydroxides: Prospects for arsenic mineralization" J. Colloid Interf. Sci, 331(2), pp. 439-445
- Toshiyuki, H., Hitoshi, O. (2009) "synthesis of crystalline layered double hydroxides : Precipitation by using urea hydrolysis and subsequent hydrothermal reactions in aqueous solutions" Clay Science, 45, pp. 123-132
- Türk, T., Alp, I., Deveci, H., (2009) "Adsorption of As(V) from water using Mg-Fe-based hydrotalcite (FeHT)" Journal of Hazardous Materials 171, 665-670
- Woo, M.A., Kim, T.W., Paek, M.J., Ha, H.W., Choy, J.H., Hwang, S.J., (2010) "Phosphate-intercalated Ca-Fe-layered double hydroxides: Crystal structure, bonding character, and release kinetics of phosphate" Solid State Chemistry, doi:10.1016/J.Jssc.2010.11.003
- Yang, L., Shahrivari, Z., Liu, P.K.T., Sahimi, M., Tsotsis, T.T (2005) "Removal of Trace Levels of Arsenic and Selenium From Aqueous Solutions by Calcined and Uncalcined Layered Double Hydroxides(LDH)" Ind. eng. Chem, Res. 44, pp. 6804-6815