

## 나노크기 매킨나와이트로 코팅된 알루미늄에 의한 아비산염의 제거

### Removal of Arsenite by Nanocrystalline Mackinawite(FeS)-Coated Alumina

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 : 나노크기 매킨나와이트(nanocrystalline mackinawite, FeS)는 높은 비표면적을 지닌 반응성 높은 광물로, 오염된 지하수나 토양의 복원을 위해 널리 사용된다. 또한 매킨나와이트는 혐기성 부식반응에 대해 열역학적으로 안정하고, 황산염 환원미생물의 대사에 의해 재생된다는 장점이 있다. 하지만 매킨나와이트 나노입자는 지하수 흐름에 의해 멀리 확산되거나 입자집적이 일어나 대수층 공극을 막는다. 따라서 현장복원을 위한 투과반응벽(permeable reactive barrier)의 설치를 위해서 나노크기 매킨나와이트에 대한 변형이 필요하다. 이를 위해 본 연구에서는 코팅법을 활용해 매킨나와이트 나노입자를 알루미늄(alumina,  $Al_2O_3$ ) 및 활성알루미나(activated alumina) 표면에 증착시켰다. 매킨나와이트의 코팅량은 pH에 따라 현저히 달랐으며, 두 종의 알루미늄 모두 약 pH 6.9에서 최대 코팅이 관찰되었다. 이 pH에서 알루미늄과 매킨나와이트는 반대의 표면전하(surface charge)를 띠어 두 광물 간 정전기적 인력이 발생하고, 이로 인해 효율적인 코팅이 일어났다. 이 pH에서 알루미늄 및 활성 알루미늄에 의한 코팅량은 각각 0.038 mmol·FeS/g과 0.114 mmol·FeS/g이었다. 혐기성 조건에서 코팅되지 않은 알루미늄 및 활성 알루미늄, 그리고 최적 pH에서 코팅된 알루미늄 및 활성 알루미늄을 사용해 아비산염(arsenite) 흡착실험을 수행했다. 코팅되지 않은 활성 알루미늄은 코팅되지 않은 알루미늄과 비교해 단위질량당 높은 아비산염의 제거를 보여주었으나, 매킨나와이트의 코팅에 의한 흡착량 증가를 보이지 않았다. 활성 알루미늄은 높은 비표면적을 지니고 있어 반응성 높은 수산화작용기(hydroxyl functional group)가 다수 존재했고, 이로 인해 코팅된 매킨나와이트에 의한 아비산염의 제거가 중요하지 않았다. 반면 알루미늄은 매킨나와이트 코팅에 의해 향상된 아비산염의 제거율을 보였는데, 이것은 알루미늄에 존재한 수산화작용기가 아비산염과의 표면배위결합(surface complexation)에 소모되고, 코팅된 매킨나와이트에 의한 부가적인 흡착이 일어났기 때문이다. 코팅된 알루미늄은 이전에 연구된 코팅된 실리카와 비교해보면 단위 비표면적당 매킨나와이트의 코팅량이 약 8배 높았으며, 더 높은 아비산염에 대한 흡착력을 보였다. 따라서 본 연구의 결과는 코팅된 알루미늄은 투과반응벽의 설치에 적합한 물질이고, 특히 아비산염으로 오염된 지하수의 정화에 유용하게 적용될 수 있음을 시사하고 있다.

주요어 : 매킨나와이트, 알루미늄, 코팅, 투과반응벽, 아비산염

\*Corresponding author: +82-51-510-2249, E-mail: [hjeong@pusan.ac.kr](mailto:hjeong@pusan.ac.kr)

**ABSTRACT** : Due to the large specific surface area and great reactivity toward environmental contaminants, nanocrystalline mackinawite (FeS) has been widely applied for the remediation of contaminated groundwater and soil. Furthermore, nanocrystalline FeS is rather thermodynamically stable against anoxic corrosion, and its reactivity can be regenerated continuously by the activity of sulfate-reducing bacteria. However, nanocrystalline mackinawite is prone to either spread out along the groundwater flow or cause pore clogging in aquifers by particle aggregation. Accordingly, this mineral should be modified for the application of permeable reactive barriers (PRBs). In this study, coating methods were investigated by which mackinawite nanoparticles were deposited on the surface of alumina or activated alumina. The amount of FeS coating was found to significantly vary with pH, with the highest amount occurring at pH ~6.9 for both minerals. At this pH, the surfaces of mackinawite and alumina (or activated alumina) were oppositely charged, with the resultant electrostatic attraction making the coating highly effective. At this pH, the coating amounts by alumina and activated alumina were 0.038 and 0.114 mmol · FeS/g, respectively. Under anoxic conditions, arsenite sorption experiments were conducted with uncoated alumina, uncoated activated alumina, and both minerals coated with FeS at the optimal pH for comparison of their reactivity. Uncoated activated alumina showed the higher arsenite removal compared to uncoated alumina. Notably, the arsenite sorption capacity of activated alumina was little changed by the coating with FeS. This might be attributed to the abundance of highly reactive hydroxyl functional groups ( $\equiv\text{AlOH}$ ) on the surface of activated alumina, making the arsenite sorption by the coated FeS unnoticeable. In contrast, the arsenite sorption capacity of alumina was found to increase substantially by the FeS coating. This was due to the consumption of the surface hydroxyl functional groups on the alumina surface and the subsequent occurrence of As(III) sorption by the coated FeS. Alumina, on the surface area basis, has about 8 times higher FeS coating amount and higher As(III) sorption capacity than silica. This study indicates that alumina is a better candidate than silica for the coating of nanocrystalline mackinawite.

**Key words** : mackinawite, alumina, coating, permeable reactive barrier, arsenite

## 서 론

투과반응벽(permeable reactive barrier, PRB)은 대수층에 투수도가 높은 반응벽을 설치해 흡착(adsorption), 침전(precipitation), 산화-환원(oxidation-reduction) 등의 반응으로 오염된 지하수의 복원을 위해 사용되는 기법으로 그 구성물질로 영가철(zerovalent iron)을 주로 사용하고 있다. 하지만 영가 철은 물과의 혐기성 부식반응(anoxic corrosion)에 의해 수산화철로 산화되어 본래 지니고 있던 환원력(reducing capacity)이 소모된다(Manning *et al.*, 2002). 또한 혐기성 부식반응에 의해 형성된 수소가스는 투과반응벽의 수리전도도(hydraulic conductivity)를 떨어뜨려 오염원(contaminant plume)의 진입을 방해하기 때문에 시간이 경과함에 따라 그 효율성이 감소한다(Henderson and Demond, 2007). 이와 달리 매킨나와이트(mackinawite, FeS)는 혐기성 부식반응에 대해 상대적으로 안정해 수소가스의 발생이 미비하다. 또한 오염물질과 매킨나

와이트의 반응에 의해 생성된 수산화철은 황산염 환원미생물(sulfate-reducing bacteria)의 대사에 의해 매킨나와이트로 재생될 수 있다. 이런 장점으로 환원환경에서 오염물질의 정화에 매킨나와이트가 영가 철을 대신해 투과반응벽의 구성물질로 활용될 수 있으며, 매킨나와이트를 이용한 투과반응벽의 활용에 대한 관심이 증가하고 있다(Wolthers *et al.*, 2005).

매킨나와이트는 주로 황산염 환원미생물에 의해 생성이 되는 산휘발성 황화물(acid-volatile sulfide, AVS)로 주로 혐기성 조건의 퇴적층이나 대수층에 나노크기의 광물로 존재한다(Berner, 1967; Rickard, 1995). 나노크기 매킨나와이트는 높은 친구리성과 환원력으로 오염된 지하수나 토양의 복원을 위해 널리 사용된다. 일례로 염소유기화합물의 탈염소화 반응(reductive dechlorination), +6가 크롬산염(chromate)의 +3가 크롬이온( $\text{Cr}^{3+}$ )으로의 환원반응을 촉매한다. 또한 나노크기 매킨나와이트는  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$  등의 중금속 이온들을 고정화시키

는 흡착제로 사용된다(Patterson *et al.*, 1997; Butler and Hayes, 2001; Jeong and Hayes, 2007). 최근 연구에 의하면 매킨나와이트가 아비산염(arsenite) 및 비산염(arsenate)에 대해 높은 흡착력을 지니고 밝혀졌다(Han *et al.*, 2011a).

이같은 폭넓은 매킨나와이트의 환경적 활용 가능성에도 불구하고 다음과 같은 잠재적인 문제점이 있다. 지하수의 이온세기가 낮은 경우, 매킨나와이트의 나노입자가 지하수의 흐름에 따라 쉽게 확산되어 안정된 반응벽의 설치가 어렵다. 반면 지하수의 이온세기가 높은 경우 나노입자 간의 응집력에 의한 입자집적이 발생해 대수층의 공극을 막을 수 있다. 따라서 나노크기 매킨나와이트를 투과반응벽에 활용하기 위해 이에 대한 공학적 변형이 요구된다. 코팅법을 적용하면 매킨나와이트 나노입자를 투과반응벽의 설치에 용이한 형태로 변형시킬 수 있다(Coston *et al.*, 1995; Xu and Axe, 2005). 코팅법은 주로 값싼 실리카 또는 알루미늄 등의 맥석광물(gangue mineral)의 표면에 나노크기 매킨나와이트를 증착시킨다. 나노크기 매킨나와이트의 코팅 정도는 pH, 이온세기, 전해질의 종류 등의 지화학적 요소에 따라 달라진다(Scheidegger *et al.*, 1993; Xu and Axe, 2005). 이들 요소 중 pH에 의한 영향이 가장 현저한 것으로 보고되었으며, 코팅량과 코팅강도를 결정한다(Han *et al.*, 2011a). Scheidegger *et al.* (1993)에 의하면 실리카 표면에 침철석(goethite)의 코팅은 침철석의 영전하점(point of zero-charge, PZC)에서 가장 높은 코팅량을 보였다. 반면 침철석의 영전하점보다 높은 pH에서는 침철석과 실리카가 모두 그 표면이 음전하를 띠게 되고, 두 광물 간 정전기적 반발력으로 코팅량이 현저히 감소했다(Scheidegger *et al.*, 1993). 한편, Lee *et al.* (2012)의 연구에 의하면 실리카와 매킨나와이트가 반대의 표면전하가 갖는 pH 2~4보다 약간 높은 pH 5.4에서 최대 코팅량이 관찰되었는데, 이는 pH 5 이하에서 매킨나와이트의 용해도가 급격히 증가해 코팅에 이용될 수 있는 매킨나와이트의 양이 매우 적었기 때문이다.

이전 연구들에서는 투과반응벽에 적용을 위한 맥석광물로 실리카를 주로 이용했지만(Han *et al.*, 2011a; Lee *et al.*, 2012), 본 연구에서는 토양의 또 다른 주구성광물인 알루미늄(alumina,  $Al_2O_3$ )를 이용해 pH를 변화시키며 매킨나와이트를 코팅실험을 수행했다. 또한 비표면적의 차이에 따른 코팅량의 변화를 관찰하기 위해 활성 알루미늄(activated alu-

mina)에 대한 코팅실험도 병행했다. 최적 pH에서 나노 매킨나와이트로 코팅된 알루미늄 또는 활성 알루미늄을 사용해 혐기성 조건에서 아비산염에 대한 흡착실험을 수행해 그 반응성을 비교·평가했다.

## 연구 방법

### 광물의 준비

나노크기 매킨나와이트의 합성을 위해 Butler and Hayes (1998)가 사용한 방법을 채택했다. 매킨나와이트의 합성 및 아비산염의 흡착실험은 ~5%  $H_2$ 와 ~95%  $N_2$  조성의 혐기성 챔버에서 수행해 공기에 의한 산화를 최소화했다. 또한, 실험에 사용된 물은 용존 산소를 제거하기 위해 초순수를 100°C로 가열하고, 고순도 질소(99.99%)로 1시간 이상 폭기(purging)해 얻었다. 혐기성 챔버에서 1.1 M  $Na_2S$  수용액 1,200 mL과 0.57 M  $FeCl_2$  수용액 2,000 mL을 혼합시킨 뒤, 자석교반기를 사용해 3일간 반응시켜 매킨나와이트 침전물을 얻었다. 이후 원심분리기(Eppendorf, Model No. 5804)를 10,000 rpm에서 15분 동안 사용해 매킨나와이트 슬러리(slurry)로부터 상청액을 분리해 제거했다. 또한 합성에 사용된 잔류 염은 증류수에 의한 세척과 원심분리의 과정을 5번 이상 반복해 제거했으며, 잔류 염이 제거된 슬러리는 동결건조(freeze-drying)의 과정을 거쳐 매킨나와이트 분말을 얻었다. 합성된 매킨나와이트에 대한 광물학적 순수도를 X선 회절분석(X-ray diffraction, XRD)을 통해 분석했다(Jeong *et al.*, 2008).

나노크기 매킨나와이트의 코팅을 위한 맥석광물로 알루미늄(Metal chem's technology, 99.9%)와 활성 알루미늄(Acros organics)를 구입해 사용했다. 이들 광물은 체를 이용해 106~150  $\mu m$  크기를 선별한 후, 초순수를 사용해 세척한 후 건조시켰다.  $N_2$  가스 흡착에 의한 알루미늄 및 활성 알루미늄의 BET 표면적은 각각 0.057  $m^2/g$ 과 158.89  $m^2/g$ 이었다. 또한 두 종류의 알루미늄을 금으로 코팅시킨 후 전계방사형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, Hitachi-S4700)을 사용해 광물에 대한 이미지를 얻었다.

### 매킨나와이트의 코팅

코팅을 위한 반응기(reactor)로 50 mL 원심분리

관을 사용했다. 원심분리관에 2.0 g/L 농도의 매킨나와이트 현탁액(suspension) 20 mL에 10 g 알루미늄이나 또는 3 g 활성 알루미늄을 넣어 반응시켰다. pH 변화에 따른 코팅량을 관찰하기 위해 0.1 M HCl 또는 0.1 M NaOH 수용액을 사용해 pH를 4~10 범위로 조절했다. 또한 1 M NaCl 수용액을 사용해 이온세기를 0.1 M로 균일하게 만들어 이온세기에 따른 코팅량의 변화를 없앴다. 매킨나와이트의 코팅실험은 2일 동안 교반기를 사용해 지속시켰으며, 반응 후 필터용지(pore size = 110  $\mu\text{m}$ , CHMLAB)를 사용해 코팅된 알루미늄만 선별한 후 헹기성 챔버에서 건조시켰다. 매킨나와이트의 코팅량을 측정하기 위해 코팅된 알루미늄 1 g 또는 활성 알루미늄 0.3 g을 1 M HCl 수용액 40 mL에 넣어 2일 동안 반응시켜 표면에 코팅된 매킨나와이트를 완전히 용해시켰다. 이후 0.2  $\mu\text{m}$  나일론 필터를 사용해 여과액을 얻고, 이를 10% HNO<sub>3</sub> 수용액과 혼합한 후 Ferro-zine법을 통해 Fe(II) 농도를 분석했다(Viollier *et al.*, 2000). Fe(II) 농도로부터 pH 변화에 따른 매킨나와이트의 코팅량을 관찰했으며, 이로부터 최적의 pH 조건을 결정했다. 또한 코팅된 매킨나와이트의 분포를 관찰하기 위해 알루미늄을 금으로 코팅한 후 주사전자현미경을 통해 이미지를 획득했다.

#### 아비산염의 흡착

아비산염(arsenite)의 흡착실험을 위해 코팅되지 않은 알루미늄 2종과 최적 pH에서 매킨나와이트로 코팅된 알루미늄 2종을 사용했다. NaAsO<sub>2</sub>를 0.5 M MOPS (3-[N-morpholino]propanesulfonic acid) 완충액(pH 7)에 용해시켜 농도가  $1.0 \times 10^{-6}$  M (0.0749 mg/L) 또는  $2.0 \times 10^{-5}$  M (1.50 mg/L) 농도의 아비산염 용액을 준비했다. 이들 수용액 15 mL에 각각 알루미늄 1 g 또는 활성 알루미늄 0.3 g을 넣어 교반기를 사용해 2일간 반응시켰다. 이 반응시간은 매킨나와이트에 의한 아비산염의 흡착반응이 평형에 도달하기에 충분했다(Wolthers *et al.*, 2005). 흡착반응이 끝나면 0.2  $\mu\text{m}$  나일론 필터를 사용해 여과액을 얻은 후, 이에 10% HNO<sub>3</sub>을 가한 후 ICP-OES 또는 ICP-MS를 이용해 용존 비소를 분석했다.

## 결과 및 토의

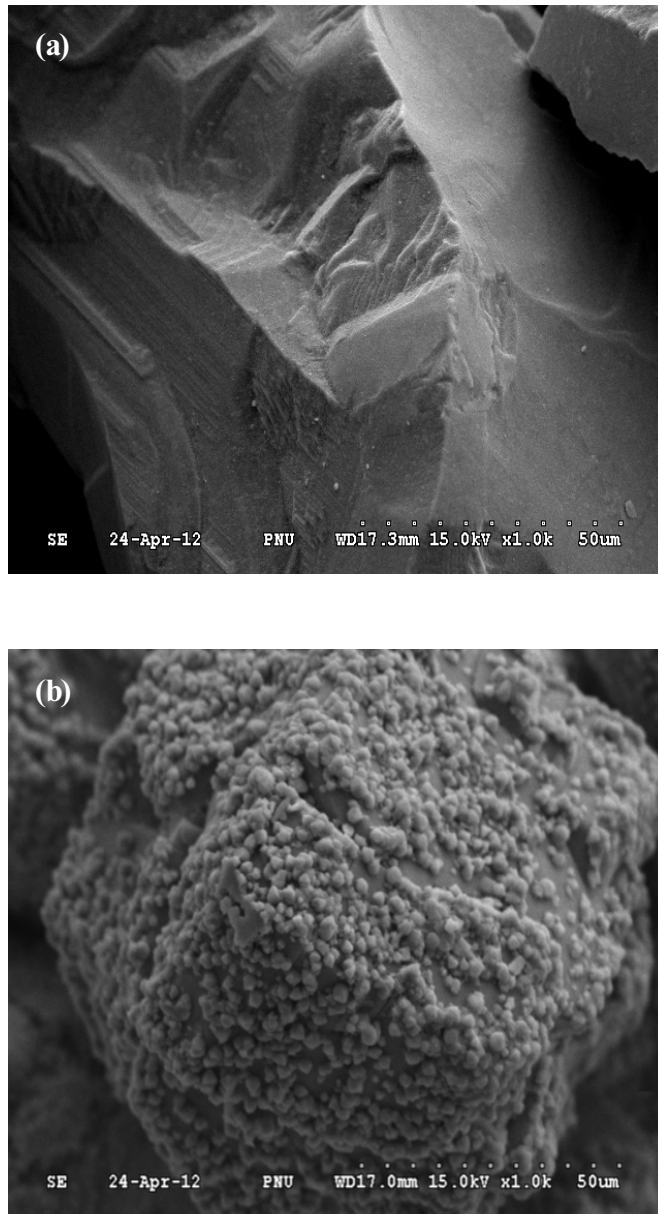
### 광물의 특성

본 실험에서 합성된 나노 매킨나와이트의 광물 및 물리적 특성은 Jeong *et al.* (2008) 및 Lee *et al.* (2012)에 의해 상세히 연구되었다. XRD 분석에 의하면 합성된 매킨나와이트는 결정도가 매우 낮은 나노광물로 밝혀졌다(Lee *et al.*, 2012). 또한 투과전자현미경(transmission electron microscope) 및 광자상관법(photon correlation spectroscopy)의 분석을 통해 매킨나와이트 입자는 각각 3.5 nm 또는 21.7 nm  $\times$  7.5 nm이었다(Jeong *et al.*, 2008). 한편 Lee *et al.* (2012)는 pH에 따른 매킨나와이트의 용해도를 보고했다. 이들에 의하면 pH 6 이하에서 매킨나와이트의 용해도가 급격히 증가했으나, pH 7 이상에서는 용해도가 검출한계치 이하로 매우 낮았다. 이런 결과는 낮은 pH에서 상당량의 매킨나와이트가 용해되어 코팅에 이용될 수 없음을 나타낸다.

매킨나와이트의 코팅에 알루미늄 및 활성 알루미늄이 사용됐다. 그림 1은 이들 광물에 대한 주사전자현미경 이미지를 보여주고 있다. 알루미늄은 그 표면이 비교적 매끄러운 반면, 활성 알루미늄의 표면은 매우 울퉁불퉁하게 이루어져 넓은 비표면적을 지니고 있다. 이와 상응되게 BET 분석에 의한 알루미늄 및 활성 알루미늄의 비표면적은 각각 0.057  $\pm$  0.001 m<sup>2</sup>/g, 159  $\pm$  1 m<sup>2</sup>/g이다. 이런 활성 알루미늄의 높은 비표면적은 알루미늄에 비해 상대적으로 많은 양의 코팅이 이루어질 것임을 지시한다.

### 매킨나와이트의 코팅

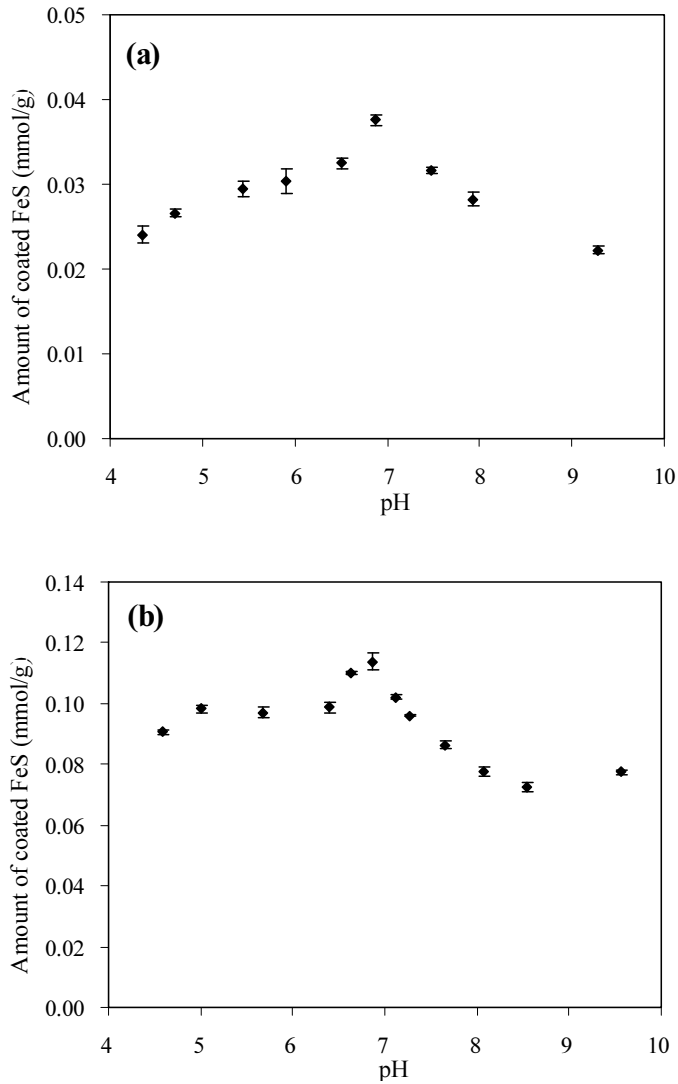
실리카를 이용한 코팅에서 pH는 매킨나와이트의 코팅량 및 코팅강도를 결정하는 가장 중요한 지화학적 인자였다(Han *et al.*, 2011a; Lee *et al.*, 2012). 따라서 본 연구에서는 알루미늄 및 활성 알루미늄을 이용해 pH 4~10 범위에서 매킨나와이트의 코팅량 변화를 연구했다(그림 2). 두 종의 알루미늄 모두 약 pH 6.9에서 가장 높은 코팅이 관찰되었다. 코팅량은 코팅이 일어나는 알루미늄과 매킨나와이트의 표면전하와 밀접한 관계가 있다(Han *et al.*, 2011a). 알루미늄의 영전하점(PZC)은 약 pH 8로 알려졌다(Gallegos, 2007). 또한 활성 알루미늄도 알루미늄과 같은 영전하점을 가진다고 보고되었다(Ghorai and Pant, 2005). 매킨나와이트의 영전하점에 대해



**Fig. 1.** Scanning electron microscope (SEM) images of (a) alumina and (b) activated alumina. Scale bars, 50  $\mu\text{m}$  long, have tick marks with the spacing of 5  $\mu\text{m}$ .

상이한 값들이 보고되고 있는데, 이는 매킨나와이트 표면의 산화때문이다(Bebie *et al.*, 1998). 하지만 산소가 제거된 환경에 측정된 매킨나와이트의 영진 하점은 pH 4보다 낮았다(Mullet *et al.*, 2004). 이를 종합해 보면 매킨나와이트의 표면은 음전하를 띠고 알루미늄의 표면이 양전하를 띠는 영역인 pH 4~8

에서 두 광물 간의 정전기적 인력에 작용해 코팅이 잘 이루어진다. 그림 2에서 볼 수 있듯이, 알루미늄과 활성 알루미나 모두 이 pH 범위에서 최대 코팅이 관찰되었다. 본 연구와 동일한 방법으로 진행된 실리카에 의한 매킨나와이트의 코팅실험에서, 최적의 코팅은 pH 5.4에서 관찰되었다(Lee *et al.*, 2012).

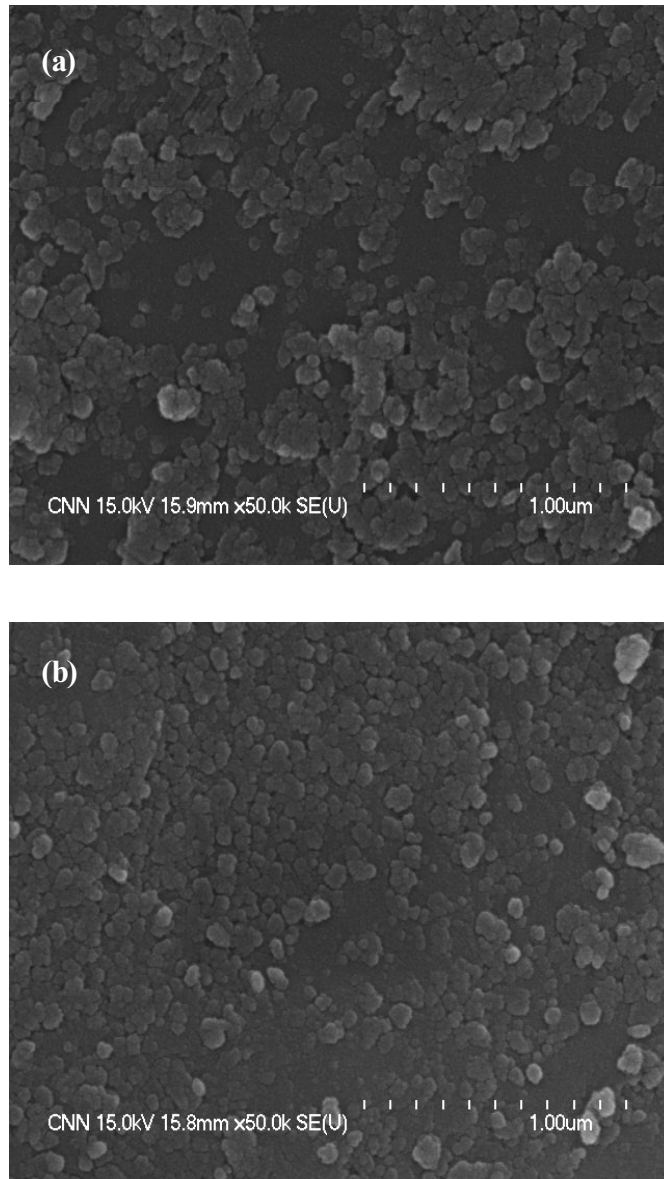


**Fig. 2.** The amount of mackinawite coated on (a) alumina and (b) activated alumina as a function of pH. Error bars correspond to one standard deviation.

이처럼 알루미나에 비해 상대적으로 낮은 최적 pH는 실리카의 영전하점(pH 2)이 알루미나보다 낮았기 때문이다. 지하수의 pH가 대부분 7 근처임을 감안할 때, 코팅된 맥석광물을 오염된 지하수의 처리를 위해 적용시 매킨나와이트 나노입자는 실리카 표면보다 알루미나 표면에 더 안정적으로 붙어있을 것이다.

본 연구에서 알루미나와 활성 알루미나의 최대 코팅량은 각각 0.038 mmol · FeS/g과 0.114 mmol · FeS/g이었다. 이들 코팅량은 실험에 사용된 모든

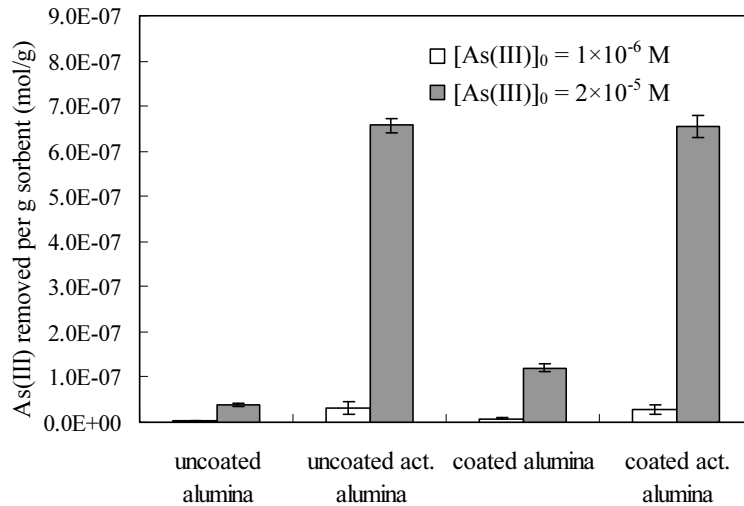
매킨나와이트가 광물표면에 코팅될 때를 가정했을 때와 비교해 각각 ~82%(알루미나)와 ~75%(활성 알루미나)에 해당하는 것으로 효율적인 코팅이 일어났음을 나타낸다. 알루미나와 비교해 활성 알루미나에 의한 코팅이 약 3배 가량 많았는데, 이런 차이는 상대적으로 높은 활성 알루미나의 비표면적에 기인했다. Lee *et al.* (2012)에 의하면 실리카에 의한 매킨나와이트의 최대 코팅량은 0.043 mmol · FeS/g이었다. 따라서 광물의 비표면적 차이에 기인한 코팅량의 변화를 제거하기 위해 단위 비표면적



**Fig. 3.** Scanning electron microscope (SEM) images of (a) mackinawite-coated alumina and (b) mackinawite-coated activated alumina. Scale bars, 1.0  $\mu\text{m}$  long, have tick marks with the spacing of 0.1  $\mu\text{m}$ .

당 매킨나와이트 코팅량을 계산했다. 계산 결과에 의하면 알루미나, 활성 알루미나, 실리카에 의한 최대 코팅량은 각각  $6.73 \times 10^{-1} \text{ mmol} \cdot \text{FeS}/\text{m}^2$ ,  $7.17 \times 10^{-4} \text{ mmol} \cdot \text{FeS}/\text{m}^2$ ,  $8.04 \times 10^{-2} \text{ mmol} \cdot \text{FeS}/\text{m}^2$  이었다. 주목할 점은 알루미나에 비해 활성 알루미나는 단위 비표면적당 매킨나와이트의 코팅량이 현저히 낮았다. 이것은 활성화된 표면이 매킨나와이트

코팅에 적합하지 않은 기하학적 구조를 지니고 있거나, 매킨나와이트 입자 간 정전기적 반발력이 작용해 주어진 광물표면에 일정 밀도 이상의 매킨나와이트 증착을 방해했기 때문으로 추정된다. 한편, 알루미나는 실리카에 비해 단위 비표면적당 매킨나와이트의 코팅량이 약 8배 높았다. 이는 알루미나 표면에 존재하는 수산화작용기(hydroxyl functional



**Fig. 4.** Solid-phase arsenic concentration by uncoated alumina, uncoated activated alumina, coated alumina, and coated activated alumina at the initial arsenite concentrations  $[As(III)]_0$  of  $1 \times 10^{-6}$  and  $2 \times 10^{-5}$  M. The coated minerals were those having the maximum FeS coating in Fig. 2. Error bars represent one standard deviation.

group ≡ AlOH)와 실리카 표면의 수산화작용기(≡ SiOH)의 반응성의 차이로 설명할 수 있다. 본 연구 결과와 비슷하게 알루미늄에 존재하는 수산화작용기(≡ AlOH)가 실리카의 수산화작용기(≡ SiOH)에 비해 반응성이 높은 것으로 보고되었다(McBride, 1994). 따라서 알루미늄이 실리카에 비해 매킨나와이트를 보다 효과적으로 코팅시킬 수 있는 맥석광물로 사용될 수 있다.

두 종류의 코팅된 알루미늄에 대한 주사전자현미경 이미지를 얻어 매킨나와이트의 코팅상태를 관찰했다(그림 3). 알루미늄 표면에는 약 50~400 nm 크기의 매킨나와이트가 패치형태로 존재하고, 활성 알루미늄 표면에는 이보다 작은 20~200 nm 크기의 매킨나와이트가 보다 균질한 형태로 증착되었다. 또한 매킨나와이트의 입자밀도가 알루미늄보다 활성 알루미늄에 높게 관찰되었는데, 이는 활성 알루미늄의 높은 비표면적으로 인해 다수의 수산화작용기가 존재했기 때문이다.

#### 아비산염의 흡착

pH 7에서 코팅되지 않은 알루미늄과 활성 알루미늄 및 최적 조건에서 코팅된 알루미늄과 활성 알루미늄을 이용해 아비산염(arsenite) 흡착실험을 수행했다. 그림 4는 이들 광물에 의해 제거된 아비산염의 고체상 농도를 나타내고 있다. 코팅되지 않은 활

성 알루미늄은 코팅되지 않은 알루미늄과 비교해 단위질량당 높은 아비산염의 흡착도를 보이고 있으며, 이런 경향은 높은 아비산염 농도( $2.0 \times 10^{-5}$  M)에서 보다 두드러졌다. 특히 코팅되지 않은 활성 알루미늄에 의해 초기에 넣어준 아비산염의 95% 이상 흡착되었는데, 이런 반응성은 활성 알루미늄의 높은 비표면적과 이에 따른 다수의 수산화작용기의 존재로 해석할 수 있다. 한편 단위면적당 아비산염의 흡착도를 계산하면 코팅되지 않은 알루미늄은 낮은 농도에서  $7.0 \times 10^{-8}$  mol/m<sup>2</sup>, 높은 농도에서  $6.7 \times 10^{-7}$  mol/m<sup>2</sup>이었으며, 코팅되지 않은 활성 알루미늄은 낮은 농도에서  $2.0 \times 10^{-10}$  mol/m<sup>2</sup>, 높은 농도에서  $4.1 \times 10^{-9}$  mol/m<sup>2</sup>이었다. 이처럼 단위비표면적당 아비산염의 흡착도는 활성 알루미늄이 알루미늄에 비해 오히려 낮았다. 본 실험에 사용된 아비산염의 초기농도는 코팅되지 않은 알루미늄의 흡착력을 거의 포화시킬 정도이었으나, 코팅되지 않은 활성 알루미늄의 경우 아비산염의 제거율이 95% 이상인 것으로 미루어 그 흡착력을 포화시키기에는 현저히 낮았다. 결과적으로 두 종류 알루미늄의 아비산염에 대한 상대적인 반응성은 각각의 등온 흡착식(sorption isotherms)으로부터 결정된 최대 흡착도에 대한 비교가 필요하다.

알루미늄은 매킨나와이트 코팅에 의해 증가된 아비산염의 제거율을 보이고 있다. 코팅되지 않은 알루미늄은 낮은 아비산염의 농도( $1.0 \times 10^{-6}$  M)에서



< 1% 제거율을, 높은 아비산염의 농도( $2.0 \times 10^{-5}$  M)에서 19%의 제거율을 나타냈으나, 코팅된 알루미늄은 각각 82%와 60%의 높은 제거율을 보였다. 코팅되지 않은 알루미늄의 경우, 영전하점이 약 pH 8이므로 pH 7의 수용액에서 표면이 양전하를 띤다. 따라서 아비산염은 알루미늄에 존재하는 수산화작용기( $\equiv \text{AlOH}$ )와의 표면배위결합(surface complexation)으로 제거된다. 반면 코팅된 알루미늄은 알루미늄에 존재하는 수산화작용기에 의한 표면배위결합뿐만 아니라, 코팅된 나노 매킨나와이트에 의한 흡착반응이 동시에 진행된다. 아비산염은 pH 7에서 대부분  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  ( $\text{pK}_1 = 9.22$ )로 존재하며, 아비산염과 매킨나와이트의 상대적인 농도에 따라  $\text{As}(0)$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  등으로 침전된다(Gallegos, 2007; Han *et al.*, 2011b; Jeong *et al.*, 2012). 따라서 코팅된 알루미늄의 증가된 흡착력은 매킨나와이트의 반응성으로 설명될 수 있다.

알루미늄과는 달리, 활성 알루미늄은 매킨나와이트 코팅에 의한 아비산염의 흡착량 증가를 거의 보이지 않았다. 왜냐하면 활성 알루미늄에는 높은 비표면적에 따른 다량의 수산화작용기가 존재해 실험에 사용된 아비산염 농도에서 충분히 아비산염을 표면배위결합에 의해 흡착시킬 수 있기 때문이다. 흡착실험이 진행된 pH 7에서 활성 알루미늄은 양전하를, 매킨나와이트는 음전하를 띤다. 아비산염은 비공유 전자쌍(lone pair electrons)을 지니고 있어 Lewis base로 작용하므로, 양전하를 띤 활성 알루미늄 표면보다 더 선택적으로 결합한다. 하지만 아비산염으로 심하게 오염된 지역에서는 활성 알루미늄의 수산화작용기가 소진됨에 따라 코팅된 매킨나와이트와 반응해  $\text{As}(0)$ ,  $\text{AsS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$  등으로 침전된다(Gallegos, 2007; Han *et al.*, 2011b; Jeong *et al.*, 2012). 또한 흡착실험에 사용된 pH 조건 이외에서 알루미늄 표면의 수산화작용기에 의한 표면배위결합보다 매킨나와이트에 의한 흡착반응이 열역학적으로 더 안정할 수 있다. 매킨나와이트에 의한 아비산염의 흡착반응으로 realgar ( $\text{AsS}$ ) 및 orpiment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ) 등의 비소황화물로의 침전이 보고되었다(Han *et al.*, 2011b).

알루미늄( $0.038 \text{ mmol} \cdot \text{FeS/g}$ )은 실리카( $0.043 \text{ mmol} \cdot \text{FeS/g}$ )에 비교해 다소 낮은 매킨나와이트 최대 코팅량을 보였다(Lee *et al.*, 2012). 하지만 아비산염에 대한 흡착력은 오히려 코팅된 알루미늄에서 높게 나타났다. 코팅된 알루미늄에 의해 흡착된 아비산염은 낮은 농도에서  $8.18 \times 10^{-9} \text{ mol/g}$ , 높은

농도에서  $1.20 \times 10^{-7} \text{ mol/g}$ 이었다. 반면, 코팅된 실리카에 의해 흡착된 아비산염은 낮은 농도에서  $5.37 \times 10^{-9} \text{ mol/g}$ , 높은 농도에서  $1.04 \times 10^{-7} \text{ mol/g}$ 이었다(Lee *et al.*, 2012). 이처럼 아비산염과의 반응성을 고려할 때, 코팅된 알루미늄은 아비산염으로 오염된 지하수의 정화를 위해 코팅된 실리카 못지않게 유용하게 사용될 수 있다.

## 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.
- Berner, R.A. (1967) Thermodynamic stability of sedimentary iron, sulfides. *American Journal of Science*, 9, 773-785.
- 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 & Technology*, 32, 1276-1284.
- Butler, E.C. and Hayes, K.F. (2001) Factors influencing rates and products in the transformation of trichloroethylene by iron sulfide and iron metal. *Environmental Science & Technology*, 35, 3884-3891.
- Coston, J.A., Fuller, C.C., and Davis, J.A. (1995)  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Zn}^{2+}$  adsorption by a natural aluminum-bearing and iron-bearing surface coating on an aquifer sand. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, 3535-3547.
- Gallegos, T.J. (2007) Sequestration of As(III) by synthetic mackinawite under anoxic conditions. Ph.D. Thesis, The University of Michigan, Ann Arbor, MI. 40p.
- Ghorai, S. and Pant, K.K. (2005) Equilibrium, kinetics and breakthrough studies for adsorption of fluoride on activated alumina. *Separation and Purification Technology*, 42, 265-271.
- 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.Y. and Hayes, K.F. (2007) Reductive dechlorination of tetrachloroethylene and trichloroethylene by mackinawite (FeS) in the presence of metals: reaction rates. *Environmental Science & Technology*, 41, 6390-6396.
- Jeong, H.Y., Lee, J.H., and Hayes, K.F. (2008) Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72, 493-505.
- Jeong, H.Y., Han, Y.-S., and Hayes, K.F. (2012) X-ray absorption and X-ray photoelectron spectroscopic study of arsenic mobilization during mackinawite (FeS) oxidation. *Environmental Science & Technology*, 44, 955-961.
- Lee, S.Y., Kang, J.C., Park, M.J., Yang, K.H., and Jeong, H.Y. (2012) Sorption of arsenite using nano-sized mackinawite (FeS)-coated silica sand. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25, 185-195. (in Korean with English abstract).
- 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 & Technology*, 36, 5455-5461.
- McBride, M.B. (1994) *Environmental Chemistry of Soils*. Oxford University Press, New York. 125p.
- 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 & 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(2013년 6월 3일), 수정일(1차 : 2013년 6월 18일),  
 게재확정일(2013년 6월 19일), 책임편집위원 : 김순오