



공학석사 학위논문

나노크기 FeS(mackinawite)를 이용한 수용액 내 As, Sb 제거 연구

A study on removal mechanism of As and Sb from aqueous solutions using nanosized mackinawite(FeS)



2016년 2월

한국해양대학교 대학원

해양에너지자원공학과

성 혜 진

본 논문을 성혜진의 공학석사 학위논문으로 인준함.





한국해양대학교 대학원



목 차

| 차 |
|---|
| |

| List of Tables | ······ iv |
|-----------------|-----------|
| List of Figures | V |
| Abstract | vii |

| 1. 서 론 | ••• 1 |
|---|----------------|
| 1.1 개요 | ··· 1 |
| 1.2 비소 및 안티모니의 특성 | 3 |
| 1.3 비소 및 안티모니의 제거 기술 | ····· 4 |
| 1.3.1 침전 (precipitation) ······ | ····· 4 |
| 1.3.2 흡착 (adsorption) | ····· 6 |
| 1.3.3 이온교환 (ion-exchange) | ••••• 6 |
| 1.3.4 막분리 (membrane separation) | ••••• 6 |
| 1.4 매키나와이트(mackinawite, FeS)의 특성 ······ | 8 |
| ें दा दर्भ | |
| 2. 실험 재료 및 방법 | · 10 |
| 2.1 매키나와이트(mackinawite, FeS) 합성 및 특성 분석 | ··· 11 |
| 2.2 수용액상 화학종 분리 (speciation) | ··· 11 |
| 2.2.1 LC-SAX | ··• 12 |
| 2.2.2 Bond Elut C-18 | ··• 12 |
| 2.3 평형실험 (equilibrium experiments) | ··• 13 |
| 2.3.1 Langmuir 등온 흡착식 | ··• 15 |
| 2.3.2 Freundlich 등온 흅착식 ····· | ··• 15 |
| 2.4 pH-edge 실험 (adsorption envelopes) | ··· 16 |
| 2.5 고체상 분광학적 분석 | ··· 16 |
| 2.5.1 XPS 분석 | ··· 16 |
| 2.5.2 XAFS 분석 ····· | ··· 16 |
| 2.5.3 SEM-EDS 분석 | ··· 17 |



| 3. 실험결과 및 고찰 | 18 |
|---|----|
| 3.1 매키나와이트 특성 분석 결과 | 18 |
| 3.2 수용액 상 화학종 분리 실험 결과 | 19 |
| 3.2.1 LC-SAX | 19 |
| 3.2.2 Bond Elut C-18 | 19 |
| 3.3 평형실험 (equilibrium experiments) 결과 ····· | 22 |
| 3.3.1 비소의 평형 실험 | 22 |
| 3.3.2 안티모니의 평형 실험 | 29 |
| 3.4 pH-edge 실험 (adsorption envelopes) 결과 | 36 |
| 3.4.1 비소의 pH-edge 실험 ····· | 36 |
| 3.4.2 안티모니의 pH-edge 실험 | 38 |
| 3.5 고체상 분광학적 분석 결과 | 40 |
| 3.5.1 고체상 비소 화학종 분석 결과 | 40 |
| 3.5.2 고체상 안티모니 화학종 분석 결과 | 46 |
| 제 4 장 결론 | 49 |
| 참고문헌 | 50 |
| | |
| 감사의 글 | 55 |
| | |



List of Tables





List of Figures

| Fig. 1 Arsenic speciation schematic diagram as a function of pH |
|---|
| Fig. 2 Antimony speciation schematic diagram as a function of pH |
| Fig. 3 Overall diagram of a precipitaion |
| Fig. 4 Overall diagram of a adsorption7 |
| Fig. 5 Overall diagram of a ion exchange |
| Fig. 6 Overall diagram of a membrane |
| Fig. 7 Glove box for anaerobic conditions 10 |
| Fig. 8 Diagram of speciation using Bond Elut C-18 12 |
| Fig. 9 Flow chart of equilibrium experiments |
| Fig. 10 XRD patterns of synthetic mackinawite (FeS) 18 |
| Fig. 11 Separation efficiency of arsenic using LC-SAX |
| Fig. 12 Arsenite and arsenate speciation as a function of pH 20 |
| Fig. 13 Separation efficiency of arsenic and antimony using Bond Elut C-18 21 |
| Fig. 14 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(III) at pH 5 |
| Fig. 15 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(V) at pH 5 24 |
| Fig. 16 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(III) at pH 7 |
| Fig. 17 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(V) at pH 7 25 |
| Fig. 18 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(III) at pH 9 |
| Fig. 19 Result of As speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial As(V) at pH 9 |
| Fig. 20 Adsorption isotherm curve of As adsorbed on 1g/L FeS for each concentration |
| of initial As(III) at pH 5, 7, 9 27 |
| Fig. 21 Adsorption isotherm curve of As adsorbed on 1g/L FeS for each concentration |
| of initial As(V) at pH 5, 7, 9 27 |
| Fig. 22 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial Sb(III) at pH 5 |



| Fig. 23 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
|---|
| concentration of initial Sb(V) at pH 5 31 |
| Fig. 24 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial Sb(III) at pH 7 32 |
| Fig. 25 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial Sb(V) at pH 7 |
| Fig. 26 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial Sb(III) at pH 9 |
| Fig. 27 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each |
| concentration of initial Sb(V) at pH 9 |
| Fig. 28 Adsorption isotherm curve of Sb adsorbed on 1g/L FeS for each concentration |
| of initial Sb(III) at pH 5, 7, 9 |
| Fig. 29 Adsorption isotherm curve of Sb adsorbed on 1g/L FeS for each concentration |
| of initial Sb(V) at pH 5, 7, 9 34 |
| Fig. 30 Adsorption envelopes for 150 mg/L As(III) reacted with FeS 37 |
| Fig. 31 Adsorption envelopes for 50 mg/L As(V) reacted with FeS |
| Fig. 32 Adsorption envelopes for 500 mg/L Sb(III) reacted with FeS |
| Fig. 33 Adsorption envelopes for 100 mg/L Sb(V) reacted with FeS 39 |
| Fig. 34 XPS spectra of As 3d peaks for As(V) reacted with FeS at pH 5 and 9 42 |
| Fig. 35 As K-edge XANES spectra of As(III) sulfide, HAsNa ₂ O ₄ · 7H ₂ O solution and AsNaO ₂ |
| solution as model compounds and As(V) on FeS (pH 5, 7) 43 |
| Fig. 36 As K-edge XANES spectra of As(III) sulfide, HAsNa ₂ O ₄ · 7H ₂ O solution and AsNaO ₂ |
| solution as model compounds and continuous scan of As(V) on FeS (pH 9) 44 |
| Fig. 37 Fourier transformed EXAFS spectra of As(III) sulfide, HAsNa2O4. 7H2O solution and |
| $AsNaO_2$ solution a as model compounds and continuous scan of As(V) on FeS (pH 9) |
| |
| Fig. 38 XPS spectra of Sb $3d_{3/2}$ peaks for (a) FeS reacted with Sb(III) at pH 5 (b) FeS |
| reacted with Sb(V) at pH 5 (c) FeS reacted with Sb(III) at pH 7 (d) FeS reacted |
| with Sb(V) at pH 7 (e) FeS reacted with Sb(III) at pH 9 (f) FeS reacted with Sb(V) |
| at pH 9 47 |
| Fig. 39 SEM image of (a) 5g/L FeS reacted with 1g/L Sb(V) at pH 7 (b) 5g/L FeS reacted |
| with lg/L Sb(V) at pH 9 48 |



A study on removal mechanism of As and Sb from aqueous solutions using nanosized Mackinawite(FeS)

Hyejin Seong

Department of Ocean Energy and Resources Engineering Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Arsenic (As) and antimony (Sb) have multiple oxidation states (-3, 0, +3, +5) and their behaviour in environments (e.g. toxicity, mobility, adsorption capacity) can be varied depending on their speciation. Accordingly, the importance of studying on removal mechanism under the various oxidation or reduction conditions has been recognized.

This study was aimed to investigate the removal mechanism of As(III), As(V), Sb(III), Sb(V) with mackinawite (FeS), a reduced iron sulfide, by conducting batch experiments such as equilibrium experiments and adsorption envelope experiments under a strictly anaerobic condition. The transformation of oxidation state during the reaction was also investigated in aqueous phase through the speciation methods and in solid phase using spectroscopic methods such as X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), X-ray Absorption Spectroscopy (XAFS), Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy (SEM-EDS).

The results of batch studies demonstrate that the important parameters controlling the reaction of As or Sb with mackinawite are the oxidation state of As or Sb in aqueous phase and pH conditions in reaction batches. The removal efficiencies of As(III) and Sb(III) are much higher than those of As(V) and Sb (V). The removal efficiencies of As or Sb by mackinawite is also highly pH-dependent showing the rapid decrease of removal under neutral or alkaline



pH conditions. These behaviors can be explained by the low solubility of mackinawite at pH more than 6. At this pH range, the surface reaction is dominantly responsible to the removal of As or Sb and negative surface charges of both mackinawite and oxyanions of As or Sb seemed to cause electrostatic repulsion between the surfaces. Based on the results of spectroscopic study, the information on the reaction species of As or Sb with mackinawite in solid phase was obtained. In the case of As, regardless of initial oxidation states, As was found to be precipitated as As_2S_3 at pH 5 whereas absorbed on the surface of mackinawite at pH 7 and 9. Similar to the reaction between As and mackinawite, Sb seemed to be precipitated as Sb_2S_3 under pH 5 by reacting with S²⁻ ion dissolved from mackinawite (FeS), whereas, under pH 7 and 9, it was suggested that the predominant reactions for Sb removal were the adsorption of Sb on the mackinawite and the precipitation of Sb₂O₅ due to low solubility of Sb₂O₅. The results of this study demonstrated the analogous reaction mechanism of As and Sb species with mackinawite under anaerobic environments.

KEY WORDS : Arsenic (비소), Antimony (안티모니), Mackinawite (매키나와이트), Adsorption (흡착), Precipitation (침전)

1945



제1장 서론

1.1 개요

비소(Arsenic, As)와 안티모니(Antimony, Sb)는 주기율표에서 VA족(15족) 원소에 속하는 준금속(metalloid)으로 금속과 비금속의 중간적 성질을 나타낸다. 두 원소와 그 화합물들은 독성이 강하고, 다른 대부분의 중금속들이 양이온으로 존재하는 것과 달리 다원자 음이온으로 존재하여 토양 및 지하수 내에서 이동성이 높아 이로 인한 환경 문제가 주목을 받고 있다. 그 중, 비소는 특정유해물질로 분류되어 Table 1과 같이 수질 및 토양 오염에 대해 기준 농도가 규정되어 있으나 안티모니는 환경정책기본법에서 하천수와 호소수에 대해 0.02 mg/L 이하로 규정되어 있을 뿐 기타 수질 및 토양오염에 대한 기준은 확립되어 있지 않다. 또한, 두 원소는 산화환원전위에 민감하여 pH와 Eh에 따라 다양한 산화상태(-3, 0, +3, +5)를 보이며(Baes & Mesmer, 1976), 독성 및 이동도, 흡착능이 매우 상이하게 변할 수 있다. 따라서 위해성 평가를 실시하거나 관리 기준치를 설정하기 위해 다양한 산화환경 및 환원환경에서의 제거 메커니즘을 연구할 필요가 있다.

두 원소 중 비소의 메커니즘에 대한 연구는 활발히 진행되어 왔으나 안티모니에 대한 연구는 거의 없으며 특히, 환원환경에서의 메커니즘에 관한 연구는 매우 미미한 실정이다. 그러나 비소와 안티모니는 동족원소로서 화학적 성질이 유사하므로 그 메커니즘 또한 유사할 것으로 예상된다. 환원환경에서의 비소 제거에 관한 연구는 주로 영가철(zerovalent iron, ZVI)을 이용하여 수행되었고 제거효율도 우수하다고 알려져 있다(Nikolaidis et al., 2003). 그러나 영가철은 물과 반응하여 혐기성 부식을 발생시킨다는 단점이 있다. 이로 인해 자철석, 녹청, 적철석 등의 수산화철로 산화되어 본래 지니고 있는 환원력을 소모하게 된다(Manning et al., 2002). 뿐만 아니라 부식 과정에서 수소가스가 발생하여 오염 물질의 제거효율을 감소시킨다(Henderson & Demond et al., 2007). 반면에 환원성 철광물인 매키나와이트는 혐기성 부식반응에 대해 훨씬 안정하여 수소가스의 발생이 미미하며, 오염물질과 매키나와이트의 반응에 의해 생성된 수산화철 혹은 철 이온은 황산염 환원미생물의 대사를 통해 재생될 수 있다는 장점을 가지고 있다(Wolthers et al., 2005). 매키나와이트는 환원환경에서 쉽게 발견되는 철광물로서 실험실에서 습식 침전법으로 합성이 가능하며, 합성된 매키나와이트는 나노 크기임이 알려졌다(Jeong et al., 2008). 나노



크기로 인해 비표면적이 높고, 결정구조 내에 Fe²⁺와 S²⁻의 환원상태의 원소를 가지고 있어 환원력이 뛰어나므로 수용액 내 중금속 이온들을 제거하는 효과적인 흡착제로 쓰인다(Morse & Arakaki, 1993).

따라서 본 연구에서는 환원성 환경에서 흡착능과 환원력이 높은 매키나와이트를 이용하여 수용액 내의 비소 및 안티모니의 제거 메커니즘을 파악하고자 하였다.

| | 환경정책기본법 하천, 호소 및 해역의 사람의 건강보호 항목에 해당 (비소 (2013) : 0.05 mg/L 이하 | | | | | | |
|----|--|--|-------------------------|-------------------------|-------------------|--|--|
| 수질 | 수질 및 수생태계 보전에 관한 법률 (2015) | 특정수질유해물질에 해당 (비소 및 그 화합물) 0.01 mg/L 이하 | | | | | |
| | 먹는 물 수질기준건강상 유해영향 무기물질에 해당 (비소 및 그 화합물)및 검사 등에: 0.01 mg/L 이하관한 규칙 (2014)※ 샘물 · 엽지하수의 경우 : 0.05 mg/L 이하 | | | | | | |
| 토양 | 토양환경보전법 (2015) | 토양오염물질에 해당 (비소 및 토양오염우려기준 (mg/kg) 토양오염대책기준 (mg/kg) | 그 화합 1지역 25 75 | ·물) 2지역 50 150 | 3지역 200 600 | | |

Table 1 Domestic environmental standard of arsenic



1.2 비소 및 안티모니의 특성

비소는 다양한 산화상태(-3, 0, +3, +5)를 가지며, 자연환경에서는 주로 As(III) 혹은 As(V)로 나타난다. 자연수에서는 산소와 결합하여 산화음이온 형태로 존재하며 그 형태는 H₂AsO₃⁻, H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻ 등과 같다. 일반적으로 As(III)가 As(V)보다 흡착능이 낮아 이동성이 높고, 독성이 약 40 ~ 60배 강한 것으로 알려져 있다(Dutre & Vandecasteele, 1995; Moon et al., 2004). 비소의 산화상태는 pH의 영향을 많이 받으며, pH에 따른 화학종의 분포는 Fig. 1과 같이 나타난다. 자연수와 같은 pH 영역(pH 5 ~ 8)에서 As(V)는 H₂AsO₄⁻, HASO₄²⁻와 같이 음이온으로 존재하는 반면 As(III)는 중성분자인 H₃AsO₃로 존재함을 알 수 있다. 또한, As(III)는 pH 9.2 이상에서 음이온으로 존재한다.

안티모니도 비소와 마찬가지로 4개의 원자가(-3, 0, +3, +5)를 가지며, 주로 Sb(III)나 Sb(V)로 존재한다. Sb(III)가 Sb(V)보다 약 10배 정도로 강한 독성을 가지고 있으며, 이로 인한 만성중독 증상은 비소와 유사하다고 알려져 있다(Elinder & Friberg, 1983; Lawreys & Hoet, 2005). Sb(V)는 물에 쉽게 용해되는 반면 Sb(III)는 5 mg/L 미만의 용해도를 가지며 pH 2 ~ 10의 범위에서 중성분자로 존재한다. 이는 Fig. 2에서 확인할 수 있으며, pH 10.4 이상의 알칼리 조건에서는 산소가 해리되어 H₂SbO₃⁻ 혹은 Sb(OH)₄⁻의 산화음이온으로 나타난다.



Fig. 1 Arsenic speciation schematic diagram as a function of pH (Kang et al., 2000)



Fig. 2 Antimony speciation schematic diagram as a function of pH (Kang et al., 2000)



1.3 비소 및 안티모니의 제거 기술

비소를 대상으로 하는 제거 기술에 비해 안티모니에 관한 연구는 매우 제한적으로 수행되어왔다. 그러나 비소와 안티모니는 주기율표의 같은 족에 위치하는 원소로서 그 화학적 특성이 유사하므로 처리 방법 또한 유사할 것으로 알려져 있다. 비소의 제거 기술은 침전, 흡착, 양이온교환, 막분리 등이 사용되어 왔으며 이 중 흡착에 대해 최근 많은 연구가 수행되고 있다.

1.3.1 침전 (precipitation)

침전 기술은 지하수 중 존재하는 비소 및 안티모니를 대규모로 제거하는 주 처리 방법으로서 비소를 불용성 고형물로 침전시키고, 고액분리를 통해 비소를 처리하는 과정으로 이루어진다. Fig. 3과 같이 전처리, pH 조절과 응집제 첨가를 통한 응집 및 침강, 정화, 침전 과정을 통해 비소가 고형물로 변하게 된다. 이 때, 전처리 과정에서는 과산화수소(H₂O₂), 차아염소산나트륨(NaOCI), 과망간산칼륨(KMnO4) 등을 산화제로 사용한다. 침전 방법에 따라 응집(coagulation), 철/망간 산화(Fe/Mn oxidation), 석회 연수화(lime softening) 등으로 구분할 수 있는데 그 중 응집을 이용한 처리에서는 철 응집제(ferric salts)와 알루미늄 응집제 (alum)가 가장 많이 사용된다(Gulledge & O'Connor, 1973; Edwards, 1994; Scott et al., 1995). Gregor (2001)에 의하면 일반적으로 수용액 내의 As(Ⅲ)는 하이포아염소산(HClO)을 이용하여 As(V)로 산화시키는 전처리 과정을 거치고, As(V)는 알루미늄 응집제를 이용하여 제거할 수 있다. McNeil and Edwards (1995)는 알루미늄 응집제를 이용하여 비소를 제거하는 연구를 수행하여 제거효율이 6 ~ 74 %라고 보고하였다. 안티모니의 경우, 철 응집제를 사용한 경우의 제거효율이 더 약 98 %로 보고되어 알루미늄 응집제를 사용한 경우에 비해 높은 제거효율을 보였다(Guo et al., 2009; Kang et al., 2003; Wu et al., 2010). Gue et al. (2009)는 철 응집제를 이용한 비소와 안티모니의 제거 연구를 수행하여 제거효율은 As(V)> Sb(Ⅲ)> As(Ⅲ)> Sb(V) 순으로 높다고 밝혔다.





Fig. 3 Overall diagram of a precipitaion (USEPA, 2002)



1.3.2 흡착 (adsorption)

흡착 기술은 타 공정보다 단순한 공정으로 설치 및 운영비가 적고, 생산되는 슬러지의 양도 비교적 적다는 장점으로 소규모 처리에 많이 이용되고 있다(Gu et al., 2005; Rahaman et al., 2008). 흡착의 원리를 나타내는 모식도를 Fig. 4에 나타내었다. 흡착을 통한 오염물질의 제거효율은 높지만 고체상 오염물질의 재용출이 발생할 수 있다는 가능성이 있어 이를 해결하기 위한 연구가 활발하게 수행되었다. 특히, 환원환경에서는 지상의 산화환경보다 비소의 재용출 가능성이 낮다는 점에서 지하 심부의 환원환경에서 적용하는 원위치 처리 기술에 대한 관심이 높아지고 있으며, 그 중 영가철을 반응벽체의 매질로 적용하여 지하수 내의 비소를 흡착하는 연구들이 진행되었다(Nikolaidis et al., 2003). 안티모니에 대한 연구는 비소와 비교하여 매우 적게 수행되었지만 철이나 망간 수산화물의 표면에 흡착시켜 제거한 연구가 보고된 바 있다(Belzile et al., 2001).

THE AND OCEN

1.3.3 이온교환 (ion-exchange)

이온교환은 물에 용해된 오염물질이 양이온 및 음이온을 취한 상태로 Fig. 5와 같이 이온교환수지를 통과할 때 당량이 다른 같은 부호의 이온을 교환하는 기작으로 이를 통해 지하수 내 비소를 제거할 수 있다. 이 때, 이온교환수지는 무기질 이온교환수지와 유기질 이온교환수지로 대별되며, 유기질 이온교환수지는 산성(양이온) 교환수지, 염기성(음이온) 교환수지, 킬레이트 수지 그리고 유기물 흡착수지로 분류할 수 있다. 일반적으로 비소는 산화음이온 상태로 존재하므로 음이온을 교환하는 강염기성 수지를 사용하여 처리한다. pH 9 이하의 영역에서 As(V)는 음이온으로 존재하는 반면 As(III)는 중성이온으로 존재하여 제거되지 않으므로 전처리 과정에서 As(III)를 As(V)로 산화시키는 공정이 추가로 요구된다. 그리고 지하수 내에 Fe(III) 혹은 SO4²⁻가 존재하는 경우 제거효율이 떨어진다는 단점이 있다. 이는 Fe(III)은 As(V)와 복합체를 형성하여 이온교환이 일어나지 않으며, SO4²는 비소와 경쟁관계를 가져 이온교환수지의 수명을 단축시키기 때문이다(USEPA, 2000a; USEPA, 2002). 안티모니는 Dithiocarbamate Resins 및 Chelex-100 등의 이온교환수지를 사용한 제거연구가 수행된 바 있다(Dingman et al., 1974; Milley & Chatt, 1987).

1.3.4 막분리 (membrane separation)

막분리 기술은 지하수가 멤브레인 필터를 통과할 때 Fig. 6과 같이 오염물질만 선택적으로 통과하지 못하도록 하는 처리법으로 역삼투, 전기투석 방법으로 분류된다. 역삼투(reverse osmosis, RO) 방법은 삼투압 이상의 압력을 가해 구동력으로 물질을 이동시키는 방법이며, 전기투석(electrodialysis) 방법은 전위와 이온교환막을 통해 양이온과 음이온을 선택적으로



투과시키는 방법이다. 그 중, 역삼투 방법을 이용하여 As(V)는 85 ~ 99 %, As(III)는 61 ~ 87 %의 제거율이 확인된 바 있다(Jekel & Amy, 2006). 또한, 안티모니의 제거에 대한 연구는 거의 없으나 역삼투법을 통해 수행된 바 있고, 이를 통해 Sb(III)는 Sb(V)로 산화되고 제거효율은 약 80 % 이상이라고 밝혀졌다(Kang et al., 2000).



Fig. 6 Overall diagram of a membrane

(USEPA, 2002)



1.4 매키나와이트(mackinawite, FeS)의 특성

매키나와이트는 혐기성 퇴적환경이나 대수층에서 철과 황의 반응에 의해 최초로 형성되는 산휘발성 황화물(acid volatile sulfide, AVS)로서 주로 황산염 환원 미생물(sulfate reducing bacteria, SRB)에 의해 형성된다(Bermer, 1967; Rickard, 1995). 이러한 매키나와이트는 나노 크기의 미립자이며, 실험실 환경(25 ℃)에서 생물학적 및 비생물학적 방법으로 합성이 가능하다고 알려져 있다. 생물학적 합성 방법은 황산염 환원 미생물의 대사 작용에 의해 황산염(sulfate)이 황화염(sulfide)으로 환원된 후, 철 이온과 반응하여 침전된 매키나와이트를 얻는 방법이다. 비생물학적 합성 방법은 철 이온 혹은 철 금속에 황 이온 용액을 혼합하는 방법이다(Rickard, 1995; Lennie et al., 1995).

이러한 방법들에 의해 생성된 매키나와이트는 P4/nmm 공간군을 갖는 사면체 구조에 속하며, 결정 구조 내의 각각의 철 원자는 4개의 황 원자와 배위하여 층을 이루고 있다(Carnegie Institute of Washington Geophysical Laboratory, 1970). 층 내에서 4개의 철 원자는 상대적으로 짧은 간격(2.6 Å)으로 정사각형으로 배위를 이루고, 이로써 나노 크기의 입자를 설명할 수 있다(Vaughan & Ridout, 1971). 이 층들은 c 결정축을 따라 배열되며, 약한 반데르발스(Van der Waals) 결합을 이루고 있다(Vaughan & Craig, 1978). 이에 따라 초기에는 약한 결정 구조를 가지나 황이나 산소의 영향으로 점차 그레자이트(greigite, Fe₃S₄)나 황철석(pyrite, FeS₂)과 같이 더 산화된 상태, 안정한 상태로 전이되는 특성이 있다(Berner, 1981; Benning et al., 2000; Rickard & Morse, 2005; Rickard & Luther, 2007). 완전한 전이는 오랜 기간이 걸리고 고온에서는 전이가 더 빨리 이루어진다고 알려져 있다(Benning et al., 2000). 따라서 온도와 산소를 엄격하게 제어한 환원환경에서는 오랜 기간 동안 매키나와이트로 존재할 것으로 기대된다.

매키나와이트는 비표면적이 커서 흡착능이 좋고, 결정 구조 내에 Fe²⁺와 S²⁻의 환원 상태의 원소가 존재하므로 환원능이 크다는 특성이 있다. 예를 들어 DCE(dichloroethylene), TCE(trichloroethylene), PCE(tetrachloroethylene) 등의 염소유기화합물을 환원하여 탈염소 반응을 일으키거나 산화 및 환원에 민감한 금속성 오염물질에 대해 더 낮은 산화수를 가진 금속으로 환원 혹은 침전시켜 제거하는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히, 용해된 Fe²⁺에 의해 독성이 강한 Cr⁶⁺이 Cr³⁺으로 환원이 가능함이 확인되었다(Patterson et al., 1997; Boursiquot et al., 2002; Mullet et al., 2004).

또한, 매키나와이트는 친구리성(chalcophilic nature)을 지녀 2가의 양이온성 중금속(Co²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Pb²⁺ 등)과 불용성의 황화물을 형성하므로 수용액 내의 중금속 이온을 제거하는데 효과적이다(Morse & Arakaki, 1993; Coles et al., 2000; Billon et al., 2001; Jeong



& Hayes, 2007; Jeong et al., 2007). 매키나와이트가 2가 중금속을 제거하는 메커니즘은 다음의 식(1-3)과 같다.

$$M_1^{2+} + FeS \Leftrightarrow M_1S_{(s)} + Fe^{2+} \tag{1}$$

$$M_2^{2+} + FeS \Leftrightarrow FeS - M_2^{2+} \tag{2}$$

$$M^{2+} + S^{2-} \Leftrightarrow MS_{(s)} \tag{3}$$

식 (1)~(3)은 2가 중금속과 격자교환반응(lattice exchange reaction)에 의해 용해도가 낮은 황화물을 형성하는 메커니즘으로, M1²⁺는 매키나와이트보다 용해도가 낮은 황화물을 형성하는 금속이온이다(Brown et al., 1979; Gaudin et al., 1959). Fe²⁺가 용해되어 나온 자리에 M1²⁺가 들어가면서 중금속 이온(M1²⁺)과 철 이온(Fe²⁺)의 격자교환이 이루어짐을 의미한다. 식 (2)는 흡착반응의 메커니즘이며, M2²⁺는 매키나와이트보다 용해도가 높은 황화물을 형성하는 금속이온으로 FeS 표면에 흡착된다(James & Park, 1975; Moigmard et al., 1977). 식 (3)은 침전반응의 메커니즘이다. 매키나와이트는 양이온성 중금속 뿐만 아니라 비소와 안티모니와 같이 산화음이온으로 존재하는 금속에 대해서도 제거능이 높다고 알려져 있다(Gallegos, 2007, Han et al., 2011a).

1945

Ó



제 2 장 실험 재료 및 방법

본 연구는 Fig. 7에 나타낸 혐기성 챔버의 내부에서 수행되었다. 자연 환원환경을 모사하기 위해 4 % H₂와 96 % N₂로 혐기성 챔버를 충전하고, 챔버 내에 존재할 수 있는 미량의 산소를 제거하기 위해 Pd 촉매를 내장한 공기 순환장치를 설치하였다. Pd-H₂ 간 반응에 의해 산소가 제거되며, 이를 통해 발생 가능한 H₂S 가스는 AgCl₂ 스크러버를 설치하여 제거하였다. 실험에 사용된 물은 18.2 M₂ 탈이온된 증류수를 고순도 질소(99.999 %)로 2시간 이상 폭기하여 용존 산소를 제거하였다.



Fig. 7 Glove box for anaerobic conditions (4% $H_2\!/$ 96% $N_2\!)$



2.1 매키나와이트(mackinawite, FeS) 합성 및 특성 분석

나노 크기의 매키나와이트는 Butler and Hayes (1988)의 방법을 이용하여 합성하였다. 1.1 M Na₂S · 5H₂O 1.2 L와 0.57 M FeCl₂ · 4H₂O 2 L를 천천히 혼합한 후, 자석교반기를 이용하여 3일 간 반응시켰다. 혼합 용액을 gas-tight 원심분리용기에 넣고 혐기성 챔버 밖에서 10000 rpm으로 15분 동안 원심분리한 후, 혐기성 챔버로 옮겨 상등액은 버리고 증류수로 채우는 과정을 5회 반복하여 잔류염을 제거하고자 하였다. 마지막 원심분리를 거쳐 얻은 슬러리는 동결건조기로 건조시켜 파우더 형태의 매키나와이트를 합성하였다. 합성한 매키나와이트의 결정 구조를 확인하기 위해 X' pert MPD XRD(X-ray diffraction)를 이용하여 CuKα(40 kV, 30 mA) 조건에서 주사간격을 0.01°로 설정한 후, 2 theta 10 ~ 60° 구간의 회절값을 측정하였다.

이와 같은 방법에 따라 합성된 나노 크기의 매키나와이트의 광물 및 물리적 특성은 Jeong et al. (2008) 및 Lee et al. (2012)에 의해 연구되었다. 투과전자현미경(transmission electron microscope) 및 광전자상관법(photon correlation spectroscopy)을 통해 매키나와이트의 입자 크기는 3.5 ~ 21.7 nm이며, 비표면적은 103 ~ 424 m²/g으로 밝혀졌다(Jeong et al., 2008). 또한, 매키나와이트는 산휘발성 황화물로 pH 6 이하의 산성 조건에서 용해도가 급격히 증가하며, pH 7 이상에서는 용해도가 검출한계치 이하로 매우 낮음이 확인되었다(Lee et al., 2012).

매키나와이트의 영전하점에 대해서도 많은 연구가 수행되었으나 산소가 존재할 시 표면 산화와 산성 영역에서의 급격한 용해도 증가로 인해 ~ pH 7.5(Wolthers et al., 2005), ~ pH 5 (Gallegos, 2007) 등 모두 상이한 값으로 보고되었다. 혐기성 조건에서 전기 영동법(electrophoresis)에 의해 측정된 매키나와이트의 영전하점은 pH 4보다 낮았다(Mullet et al., 2004). 이로부터 매키나와이트의 영전하점은 산성 pH에 위치할 것으로 예상된다.

2.2 수용액 상 화학종 분리 (speciation)

수용액 상 화학종 분리는 고체상 추출(solid phase extraction) 카트리지를 이용하여 수행되었고, 제조사에서 권장하는 전처리 방법은 다음과 같다. 메탄올 2 mL를 사용하여 카트리지를 활성화 시킨 후, 물 2 mL와 희석용액 2 mL를 차례로 주입하여 카트리지에 로딩할 시료의 용매 조건과 카트리지의 환경을 동일하게 조절하였다. 그 후, 시료를 카트리지에 통과시켜 화학종 분리를 수행하였다. 이 때, 시료는 비소와 안티모니의 화학종을 달리하여 농도가 각각 5 mg/L인 표준용액을 제조하여 이용하였고, 희석용액은 2 % HNO₃ 용액(pH < 1)과 acetate buffer(pH 5.5)를 각각 사용하여 분리효율을 비교하였다.



2.2.1 LC-SAX (anion exchange solid phase extraction, Supelco, Sigma-Aldrich)

음이온 교환 카트리지를 이용하여 비소의 화학종 분리를 수행하였다. 이는 수용액 내의 음이온을 카트리지 내의 음이온과 교환하여 제거하는 원리로 시료를 통과시키고 통과한 As(III)의 농도를 ICP-OES(inductively coupled plasma optical emission spectroscopy, Ultima 2, Horiba)로 측정하였다. 이 때, As(V)의 농도는 총 As 농도와 As(III)의 차이로 계산하였다.

2.2.2 Bond Elut C-18 (Reversed phase silica solid phase extraction, Agilent technologies)

역상 고체상 추출 카트리지를 이용하여 비소 및 안티모니의 화학종 분리를 수행하였다. 이는 극성이 낮은 탄화수소(Cl8)을 고정상으로, 극성이 높은 수용액을 이동상으로 이용하여 비극성 물질을 추출할 수 있는 카트리지이다.

시료 9 mL를 1 % APDC(ammonium pyrrolidine dithiocarbamate) 용액 1mL와 혼합하면 용액 중의 As(III) 및 Sb(III)가 APDC와 착화합물을 형성하여 침전한다. 침전물을 제거하기 위해 0.2 µm 필터(Whatman syringe filter)를 이용하여 필터링한 후, 비극성 물질을 추출하는 카트리지에 시료를 통과시켰다. 카트리지를 통과한 As(V) 및 Sb(V)의 농도를 ICP-OES로 측정하고, 총 As 및 Sb 농도에서 차감하여 As(III) 및 Sb(III)의 농도를 계산하였다. 이를 이용한 화학종 분리 방법의 모식도를 Fig. 8에 나타내었다.



Fig. 8 Diagram of speciation using Bond Elut C-18



2.3 평형실험 (equilibrium experiments)

매키나와이트에 대한 비소와 안티모니의 흡착 특성을 파악하고, 등온흡착식을 얻기 위해 등온흡착실험을 수행하였다. 매키나와이트 용액의 농도, 반응 온도 및 시간 그리고 반응 속도는 고정하고, 비소 및 안티모니 용액의 농도와 pH를 변수로 하여 실험을 수행하였으며 자세한 실험 방법과 조건은 Fig. 9 및 Table 2와 같다.

비소 용액은 AsNaO₂(sodium arsenite)와 HAsNa₂O₄ · 7H₂O(sodium arsenate dibasic heptahydrate)를 이용하여 제조하였고, 안티모니 용액은 C₈H₄K₂O₁₂Sb₂ · xH₂O(potassium antimony(III) tartrate hydrate)와 H₆KO₆Sb(potassium hexahydroxoantimonate(V))를 이용 제조하였다. 실험 시 pH를 고정하기 위해 버퍼 용액을 이용하였으며, 사용한 버퍼는 sodium acetate(pH 5), 3-(N-morpholino)propanesulfonic acid(pH 7), 2-(Cyclohexylamino)ethanesulfonic acid(pH 9)이다. 이 때, NaCl을 이용하여 이온 강도를 0.1 mol/L로 조절하였다.

흡착 반응이 완료된 시료는 0.2 µm 필터를 통과시켜 고액분리한 후, 화학종 분리를 수행하였다. 총 농도로부터 화학종 별 농도를 계산하고 Langmuir와 Freundlich 등온 흡착식을 이용하여 평가하였다. 이 때, 흡착량은 실험이 종료된 후에 용액 중에 잔존하는 비소 및 안티모니의 농도를 다음의 식(4)에 적용하여 계산하였다.

1945

OF .

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{W}$$

(4)

여기서, qe : 흡착 평형 상태에서 FeS 단위 g당 흡착된 비소 및 안티모니의 양 (mg/kg)

C₀ : 비소 및 안티모니의 초기 농도 (mg/L)

Ce : 흡착 평형 상태에서 용액 중의 비소 및 안티모니의 농도 (mg/L)

V : 용액의 부피 (L)

W : FeS 투여량 (g)



Table 2 Specific condition of equilibrium experiments

| 고정 | | 변수 | |
|--------------|-----------|-------------|--------------|
| 반응온도 | 25 °C | As 용액 초기 농도 | 0 ~ 150 mg/L |
| 반응시간 | 72 h | Sb 용액 초기 농도 | 0 ~ 500 mg/L |
| 반응속도 | 60 rpm | pH | 5/7/9 |
| 이온강도 | 0.1 mol/L | | |
| FeS 용액 초기 농도 | 1 g/L | | |



2.3.1 Langmuir 등온 흡착식

흡착물질과 흡착제 표면에서의 결합력이 단층(monolayer)에만 작용하고, 그 이상의 분리된 층에서는 흡착이 발생하지 않는다고 가정한 식으로 식(5)와 같이 표현된다. 일반적으로 대수층에서 중금속 등의 메커니즘 혹은 중성 유기화합물질의 흡착을 분석하는데 적합하다고 알려져 있다.

$$q_e = \frac{q_m K_l C_e}{1 + K_l C_e} \tag{5}$$

여기서, qm : 단분자층을 형성하는 포화흡착량 (mg/g)

qe : 흡착 평형 상태에서 FeS 단위질량(g)당 흡착된 비소 및 안티모니의 양 (mg/g) Ce : 흡착 평형 상태에서 용액에 잔존한 비소 및 안티모니의 농도 (mg/L)

K₁ : 결합에너지와 관련된 Langmuir 상수

2.3.2 Freundlich 등온 흡착식

Langmuir 등온 흡착식의 흡착열이 표면이 덮이는 정도에 따라 지수적으로 감소된다고 가정한 식으로 식(6)과 같이 표현된다. 구리, 납, 황 화합물 등의 흡착(화학적 흡착과 표면 침전 반응)의 분석에 용이하다.

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \tag{6}$$

여기서, q_e : 흡착 평형 상태에서 FeS 단위질량(g)당 흡착된 비소 및 안티모니의 양 (mg/g) C_e : 흡착 평형 상태에서 용액에 잔존한 비소 및 안티모니의 농도 (mg/L)

K_F : 흡착제의 흡착능을 나타내는 Freundlich 상수

(값이 클수록 흡착능 양호)

n : 흡착동력의 크기를 나타내는 Freundlich 상수

(n ≥ 2 : 흡착이 쉽게 일어남, n ≤ 1 : 난흡착성)



2.4 pH-edge 실험 (adsorption envelopes)

매키나와이트는 pH에 따라 용해도의 차이를 보이며, 이에 따른 반응메커니즘도 상이하므로 pH에 따른 영향을 파악하기 위해 pH 2 ~ 12 범위의 총 21개 조건에서 pH-edge 실험을 수행하였다. 이 때, pH는 72시간 반응 후의 최종 pH이며, pH의 조절은 버퍼 대신 0.1 mol/L HCI과 0.1 mol/L NaOH를 이용하였다. 비소 및 안티모니의 농도는 등온흡착실험의 결과를 바탕으로 선정하였고, 그 외의 실험 조건 및 방법은 등온흡착실험과 동일하다.

2.5 고체상 분광학적 분석

매키나와이트와 비소 및 안티모니의 반응메커니즘을 확인하기 위해 5 g/L 매키나와이트 용액을 1 g/L As(III)/As(V)/Sb(III)/Sb(V) 용액과 pH 5, 7, 9에서 72 시간동안 반응시킨 후, 필터링을 통해 고체상을 분리하였다. 이 때, 비소 및 안티모니 용액은 배치실험과 같은 시약을 사용하여 제조하였고, 버퍼 용액을 이용하여 pH를 고정하였다. 반응이 완료된 후 고액분리를 통해 얻어진 고체상을 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS), X-ray Absorption Spectroscopy(XAFS), Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive Spectroscopy(SEM-EDS) 등을 이용하여 분석함으로써 비소 및 안티모니의 화학종 분포를 확인할 수 있었고, 시료의 산화를 방지하기 위해 시료를 air-tight 용기에 보관하고, 분석 직전에 꺼내 이용하였다.

2.5.1 XPS 분석

XPS(MultiLab 2000 및 ESCALAB-210)를 이용하여 매키나와이트와 반응한 비소 및 안티모니의 고체상을 분석하였다. 측정을 위한 시료는 혐기성 챔버 내에서 air-tight 용기에 넣어 보관하였고, 짧은 시간의 시료 로딩을 제외하고는 산소의 접촉이 없도록 주의하였다. 측정 중에는 진공 상태가 유지되므로 산소와의 접촉은 우려하지 않아도 된다. Al-K alpha source를 이용하여 0 ~ 1100 eV 구간에서 survey scan을 얻었고, 각 원소의 에너지 범위를 낮은 통과 에너지로 측정하여 As 3d 및 Sb 3d의 스펙트럼을 얻을 수 있었다. 얻어진 데이터는 CASA XPS 프로그램을 이용하여 에너지 보정 및 피크 분리를 수행하였고, 이를 통해 비소 및 안티모니 표면의 조성 및 산화수를 확인할 수 있었다.

1945

2.5.2 XAFS 분석

매키나와이트와 반응한 비소의 고체상에 대해 포항가속기연구소(3.0 GeV, 280-300 mA stored current)의 8C(Nano XAFS) 빔라인에서 XAFS 분석을 실시하였다. 혐기성 챔버 안에서 시료를 캡톤 테이프에 붙여 봉합한 후, air-tight 용기에 보관하였다. 이를 분석 직전에



개봉하여 헬륨 가스가 채워진 이온 챔버의 시료 홀더에 장착하였고, 흡수 및 형광모드로 As K-edge 스펙트럼을 분석하였다. As K-edge의 이론값인 11866.7 eV 근처에서 시료의 투과 에너지와 형광 에너지를 측정하였으며, As(0) reference를 이용하여 에너지의 위치를 보정하였다. XAFS 분석을 통해 X-ray near edge structure(XANES) 구간과 Extended X-ray Absorption Fine Structure(EXAFS) 구간에서의 스펙트럼을 얻을 수 있었고, 이는 IFEFFIT program package(Ravel and Newville, 2005)를 이용하여 분석하였다.

2.5.3 SEM-EDS 분석

매키나와이트에 의한 안티모니의 표면 특성을 확인하기 위해 고체상 시료에 대해 SEM-EDS(JEOL, JSM-7000F)를 이용하여 분석을 수행하였다. 시료를 백금으로 코팅하여 표면을 관찰하였으며, EDS를 이용하여 구성 원소를 분석하였다.





제 3 장 실험결과 및 고찰

3.1 매키나와이트 특성 분석 결과

합성한 매키나와이트의 XRD 회절 패턴은 Fig. 10과 같이 관찰되었고, 이는 매키나와이트의 결정학적 특성과 일치한다(Jeong et al., 2008).



Fig. 10 XRD patterns of synthetic mackinawite(FeS)



3.2 수용액 상 화학종 분리 실험 결과

비소와 안티모니의 화학종 분리에 효율적인 pH 및 희석 조건을 결정하기 위해 희석 용액에 따른 화학종 분리 효율을 비교하였으며 결과는 다음과 같다.

3.2.1 LC-SAX (anion exchange solid phase extraction, Supelco, Sigma-Aldrich)

음이온 교환 카트리지를 이용하여 비소의 화학종 분리를 수행한 결과를 아래의 Fig. 11에 나타내었다. 회석용액을 달리하여 실험을 한 결과, pH 5.5의 acetate buffer를 사용했을 때의 분리 효율이 HNO₃(pH < 1)를 사용한 경우보다 높은 것을 알 수 있으며 이 때의 오차는 ± 0.2 %로 나타났다. 이는 산성 pH에서 As(III)는 모두 중성분자로 존재하고 As(V)는 음이온과 중성분자의 두 가지의 형태로 존재하는 반면에 pH 5.5 근처의 영역에서 As(III)는 모두 중성분자로 존재하고 As(V)는 모두 음이온으로 존재하여 카트리지를 통과할 때 As(V)의 제거율이 높기 때문이다. 이는 Smedley(2002)에 의해 제안된 Fig. 12의 그래프로 설명할 수 있다.

3.2.2 Bond Elut C-18 (Reversed phase silica solid phase extraction, Agilent technologies)

역상 고체상 추출 카트리지를 이용하여 비소 및 안티모니의 화학종 분리를 수행한 결과는 Fig. 13과 같다. 비소에 비해 안티모니의 화학종 분리 효율은 pH에 따라 민감하게 변화하며, 이는 기존의 문헌에서 보고된 바와 일치하는 결과이다. Yu et al. (2002)의 실험결과에 의하면 pH 4 이하에서는 C-18 카트리지에 Sb(III)뿐만 아니라 Sb(V)도 함께 잔존하므로 분리 효율이 낮은 반면, pH가 4 이상이 되면 Sb(V)가 100% 카트리지를 통과하여 분리효율이 높아지는데 이는 본 연구의 실험결과와 일치한다. 본 연구에서는 acetate buffer를 희석용액 으로 사용하여 pH 조절과 희석을 동시에 수행하였으며, 제조한 버퍼용액의 pH인 pH 5.5에서 높은 분리효율을 얻었다(± 0.5 %의 오차). LC-SAX를 이용한 경우에는, 비소의 화학종 분리 효율과 비교해서 안티모니의 분리에서 높은 오차를 얻었으므로 비소의 화학종 분리는 LC-SAX를 이용하였고, 안티모니의 화학종 분리는 Bond Elut C-18을 통해 수행하였다. 이 때, 분리 효율을 비교한 결과를 적용하여 희석 용액으로 pH 5.5의 acetate buffer를 이용하였다.





Fig. 12 Arsenite and arsenate speciation as a function of pH(a:arsenite, b:arsenate)





Fig. 13 Separation efficiency of arsenic and antimony using Bond Elut C-18



3.3 평형실험 (equilibrium experiments) 결과

3.3.1 비소의 평형 실험

As(III)와 As(V)에 대해 초기 농도 및 pH의 변화에 따라 수행한 평형실험이 완료된 후, 수 용액 내 존재하는 비소의 총 농도 및 화학종 분포를 Fig. 14 ~ 19에 나타내었고, 이를 통해 제거효율을 비교하였다. As(III)의 경우, 초기 농도 150 mg/L에 대해 pH 5에서 100 % 제거되 었으며, pH가 높을수록 제거효율이 각각 50.63 %(pH 7), 20.35 %(pH 9)로 감소하는 경향을 보였다. As(V)는 초기 농도 100 mg/L를 pH 5, 7 그리고 9에 대해 실험한 결과, 제거효율이 36.07 %, 10.59 % 그리고 8.95 %로 As(III)보다 제거효율이 떨어지며, pH가 높아질수록 제거 효율이 감소하는 것을 확인할 수 있었다. 이는 pH 조건에 따라 FeS의 반응을 주도하는 반응 매커니즘이 달라지기 때문으로 사료된다. Rickard & Morse (2005)의 연구를 통해 FeS의 용해 도는 pH 6 이하에서는 pH가 감소함에 따라 급격히 증가하고, pH 6 이상에서는 용해도가 매 우 낮음을 알 수 있다. 본 연구에서 적용한 pH 5에서는 용해된 FeS의 S²⁻ 이온이 비소와 반 응하여 황화비소의 침전을 형성함으로써 높은 제거율을 보인 것으로 보인다. 반면 pH 7 및 pH 9에서는 FeS의 표면에 비소가 흡착하는 반응이 일어났을 것으로 예상된다. 이러한 FeS 용액 내에서 pH에 따른 비소의 반응은 Han et al. (2011)에 의해 발표된 바 있는데, Han et al. (2011)이 밝힌 As(III)이 반응패턴이 본 연구의 As(V) 계에서도 유사하게 나타나고 있다.

흡착에 의한 반응이 주로 나타나는 pH 7과 9에서 매키나와이트는 영전하점 이상의 pH에 서 전기적으로 음전하를 띠고, pH가 높아질수록 음전하량은 증가하기 때문에 산화음이온으 로 존재하는 비소와 전기적인 반발력으로 인해 pH 7에서보다 pH 9에서 제거효율이 감소한 것으로 여겨진다. 또한, As(III)와 비교하여 As(V)의 제거효율이 낮게 나타났는데 이는 pH에 따른 비소 화학종의 변화로 설명할 수 있다. Kang et al. (2000)에 의하면 As(III)는 pH 9.17 이하에서 중성분자(H₃AsO₃)로 존재하고 그 이상의 pH 범위부터 음이온(H₃AsO₃⁻, H₃AsO₃²⁻)으 로 존재한다. 반면, As(V)는 pH 2.26 이상에서 음이온(H₂AsO₄⁻, HAsO₄²⁻, AsO₄³⁻)으로 존재하 여 pH 5, 7 그리고 9에서 매키나와이트와의 전기적인 반발력이 As(III)보다 크게 되므로 흡착 에 의한 제거효율이 낮게 나타난 것으로 사료된다.

평형실험이 수행된 각 실험 배치에서 비소의 수용액 상 화학종 분포를 통해 pH에 따른 산 화 및 환원상태의 변화를 확인할 수 있었다. pH 7과 pH 9에서 As(III)가 As(V)로 산화되는 반응이 발생하였고, 산화된 비율은 초기 농도의 19 %(pH 7), 29 %(pH 9)로 pH가 높을수록 산화된 비율이 높았다. 매우 엄격하게 조절된 혐기성 환경에서 FeS 용액과의 반응에 의해 발생한 As(III)의 산화는 실제 반응에 의해 발생한 결과로 보기 어려우며, 실험 도중 원치 않 은 산소와의 접촉에 의해 산화된 것으로 실험 오차에 의한 결과로 생각된다. As(V)는 pH 7



에서만 초기 농도의 16 %가 As(III)로 환원되었다. 이를 통해 pH 7에서 비소의 환원반응을 확인할 수 있었다.

비소의 홉착 특성을 평가하기 위해 수용액 내 비소의 총 농도를 바탕으로 Langmuir 등온 식과 Freundlich 등온식에 적용하여 Fig. 20 ~ 21에 나타내었고, 홉착등온식의 매개변수와 상 관계수를 회귀분석하여 Table 3에 정리하였다. 홉착등온식과의 상관계수를 살펴본 결과, As (III)는 초기 농도 150 mg/L에 대해 pH 5에서 100 % 제거되어 상관계수를 구할 수 없었고, pH 7과 pH 9에서는 Freundlich 등온식을 따르며 pH가 높을수록 상관계수가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. As(V)는 모든 pH에서 Langmuir 등온식에 더 높은 상관계수를 나타냈으며 pH 7에서의 상관계수가 가장 높았다. 비소의 화학종에 관계없이 pH 5 조건에서는 상관계수 를 구할 수 없거나 매우 낮은 값으로 산출되었는데 이는 비소와 매키나와이트의 주 반응이 홉착이 아닐 가능성을 제시한다. Langmuir 등온식을 통해 최대 홉착량(qm)을 계산한 결과, As(III)는 pH가 높을수록 최대 홉착량이 감소하였고, As(V)는 pH 5, 9 그리고 7 순으로 홉착 량이 감소하는 경향을 보였다. 또한, Freundlich 등온식에서 Kr의 값이 클수록 홉착능이 크다 고 알려져 있는데 본 실험으로부터 도출한 Kr의 값을 비교한 결과, As(III)는 pH가 높을수록 Kr가 감소하였다. As(V)의 경우, pH 5, 9 그리고 7 순으로 Kr가 감소하는 경향을 보여 Langmuir 등온식을 통해 계신한 최대 홉착량과 유사한 경향을 보이는 것을 알 수 있었다.







Fig. 15 Result of As speciation in equilibrated batch solution of lg/L FeS for each concentration of initial As(V) at pH 5





Fig. 17 Result of As speciation in equilibrated batch solution of lg/L FeS for each concentration of initial As(V) at pH 7





Fig. 19 Result of As speciation in equilibrated batch solution of lg/L FeS for each concentration of initial As(V) at pH 9









| | | Langmuir isotherm | | | Freu | Freundlich isotherm | | |
|---------|------|-------------------|----------------|--------------------|-------|---------------------|--------|--|
| | | Q _m | K _i | R ² /// | n | K _f | R^2 | |
| | рН 5 | REAM | | | IFRS. | _ | - | |
| As(III) | pH 7 | 55.25 | 0.0870 | 0.6331 | 44.44 | 31.20 | 0.6348 | |
| | рН 9 | 10.08 | 0.3126 | 0.9459 | 2.952 | 2.932 | 0.9902 | |
| | рН 5 | 34.84 | 318.9 | 0.6284 | 1.268 | 2.528 | - | |
| As(V) | pH 7 | 12.48 | 0.0244 | 0.9898 | 1.349 | 0.3039 | 0.9229 | |
| | рН 9 | 14.36 | 0.0165 | 0.9100 | 1.670 | 0.4242 | 0.8494 | |

 $\label{eq:table 3} Table \ 3 \ Obtained \ parameter \ of \ Langmuir \ and \ Freundlich \ isotherm \ for \ As$



3.3.2 안티모니의 평형 실험

Sb(III)와 Sb(V)에 대해 초기 농도 및 pH를 변수로 하여 평형실험을 수행한 후, 수용액 내 존재하는 안티모니의 총 농도 및 화학종 분포를 Fig. 22 ~ 27에 나타내었다. 이를 통해 제거효율을 계산한 결과, Sb(Ⅲ)는 초기 농도 500 mg/L에 대해 pH 5, 7 그리고 9에서 94.79 %, 91.59 % 그리고 35.65 %로 측정되었다. Sb(V)는 초기 농도 150 mg/L에 대해 pH 5에서 100 % 제거되었으며, pH 7 그리고 9에서는 제거효율이 각각 91.59 %, 35.65 %로 Sb(Ⅲ)보다 제거율이 더 낮아짐을 알 수 있었다. 비소의 평형 실험의 결과와 마찬가지로 제거효율은 화학종 및 pH의 영향을 많이 받으며, Sb(Ⅴ)보다 Sb(Ⅲ)의 제거효율이 높고 pH가 증가함에 따라 제거효율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 pH에 따른 매키나와이트의 표면전하의 변화로 설명할 수 있다. pH가 증가할수록 매키나와이트와 산화음이온으로 존재하는 안티모니 사이에 전기적인 반발력이 발생하여 제거효율이 감소한다. 또한, Sb(Ⅲ)와 비교하여 Sb(V)의 제거효율이 낮게 나타났는데 pH에 따라 화학종이 다르기 때문이다. Kang et al. (2000)에 의하면 Sb(Ⅲ)는 pH 10.4 이하에서 중성분자(H₃SbO₃, Sb(OH)₃)로 존재하고 그 이상의 pH 범위부터 음이온(H₂SbO₃, Sb(OH)₄)으로 존재한다. 반면, Sb(V)는 pH 2.7 이상에서 음이온(H_SbO4⁻, Sb(OH)6⁻)로 존재하여 pH 5, 7 그리고 9에서 매키나와이트와의 전기적인 반발력이 Sb(Ⅲ)보다 크게 되므로 제거효율이 낮게 나타난다. 비소와 안티모니는 동족 원소로서 화학적 구조가 유사하기 때문에 실험의 결과는 유사한 경향을 나타내었으나 안티모니는 비소보다 더 높은 농도에 대해 제거가 가능하였다. 또한, Sb(Ⅲ)의 Sb(V)로의 산화는 발생하지 않았으며, Sb(V)는 Sb(Ⅲ)로 환원되었다. 이 때 초기 농도가 높을수록 환원되는 비율은 증가하며, pH 7과 pH 9에서 초기 농도의 95 % 이상의 Sb(Ⅴ)가 Sb(Ⅲ)로 환원되었음을 확인할 수 있었다.

흡착 특성을 평가하기 위해 수용액 내 안티모니의 총 농도를 Langmuir 등온식과 Freundlich 등온식에 적용하여 Fig. 28 ~ 29에 나타내었고, 흡착등온식의 상수와 상관계수를 회귀분석 하여 Table 4에 정리하였다. 두 흡착등온식에 대한 상관계수를 비교해 본 결과, Sb(III)는 Langmuir 등온식을 따르며 pH가 높을수록 상관계수가 높아지는 경향을 확인할 수 있었다. Sb(V)는 pH 5에서 초기 농도의 100 %가 제거되어 상관계수를 구할 수 없었고, pH 7과 pH 9에서의 결과는 Freundlich 등온식에 더 적합하게 나타났으며 특히, pH 7에서의 상관계수가 가장 높았다. 안티모니도 비소와 유사하게 pH 5 조건에서는 상관계수를 구할 수 없거나 가장 낮은 값으로 산출되었는데 이는 pH 5에서 안티모니와 매키나와이트의 주 반응이 흡착이 아닐 가능성을 제시한다. Langmuir 등온식을 통해 최대 흡착량(qm)을 계산한 결과, 안티모니의 화학종에 관계없이 pH가 높을수록 최대 흡착량이 감소하였고, Freundlich 등온식으로부터 도출한 K_f 값은 pH에 따라 감소하여 최대 흡착량과 K_f 값이 유사한 경향을



보였다. 이는 As(III)에 대한 결과와 유사하나 안티모니의 최대 흡착량 및 K_f 값이 비소에 비해 높았다.







Fig. 23 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each concentration of initial Sb(V) at pH 5





Fig. 25 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each concentration of initial Sb(V) at pH 7





Fig. 27 Result of Sb speciation in equilibrated batch solution of 1g/L FeS for each concentration of initial Sb(V) at pH 9





Fig. 29 Adsorption isotherm curve of Sb adsorbed on 1g/L FeS for each concentration of initial Sb(V) at pH 5, 7, 9



| | | Langmuir isotherm | | | Freundlich isotherm | | |
|---------|------|-----------------------|--------|----------------|---------------------|----------------|--------|
| | | q _m | Kl | R ² | n | K _f | R^2 |
| | pH 5 | 769.2 | 0.0760 | 0.8378 | 5.848 | 272.2 | 0.8382 |
| Sb(III) | pH 7 | 454.5 | 1.5714 | 0.9853 | 4.027 | 196.2 | 0.8578 |
| | pH 9 | 212.8 | 0.1918 | 0.9894 | 4.600 | 55.23 | 0.9876 |
| | pH 5 | - 19 | - 19 | 45 - 16 | | _ | _ |
| Sb(V) | pH 7 | 125.0 | 0.0754 | 0.9394 | 1.3943 | 8.9929 | 0.9883 |
| | рН 9 | 33.11 | 0.0331 | 0.6380 | 0.9732 | 0.7814 | 0.9727 |

Table 4 Obtained parameter of Langmuir and Freundlich isotherm for Sb



3.4 pH-edge 실험 (adsorption envelopes) 결과

3.4.1 비소의 pH-edge 실험

pH에 따른 비소의 제거 메커니즘을 확인하기 위해 pH 2 ~ 12 범위의 총 21개 조건에서 pH-edge 실험을 수행한 결과를 Fig. 30과 Fig. 31에 나타내었다. 평형 실험을 통해 As(III)의 초기 농도는 150 mg/L로 정하였고, As(V)의 초기 농도는 50 mg/L로 설정하였다. 그 결과 As(III)와 As(V)는 매키나와이트와 반응하여 pH 5 이하에서 초기 농도의 95 % 이상 제거되고, pH가 증가할수록 제거효율은 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다. pH가 6.5 이상으로 증가함에 따라 수용액 내의 As(III)가 As(V)로 산화하였으며, As(V)의 As(III)으로의 환원은 발생하지 않음을 알 수 있었다.

pH의 증가에 따른 제거효율의 감소는 매키나와이트와 비소가 모두 음전하를 띠어 전기적 반발력이 발생하기 때문이며, pH 5 이하에서는 매키나와이트와 용해도가 매우 높아 수용액 내에서 황화이온으로 존재하므로 비소와의 반응이 활발히 일어난 것으로 사료된다. 이는 Gallegos et al. (2007, 2008)에서 수행된 As(III)과 매키나와이트 간 반응의 연구를 통해 확인할 수 있었다. pH 5 이하에서 매키나와이트의 용해도가 급격히 증가하므로 용해된 황산염(H₂S, HS⁻ and S²⁻)과 As(III)가 반응하여 AsS 혹은 As₂S₃로의 벌크상 침전을 통해 As(III)이 제거되고, pH 5 이상에서는 매키나와이트 표면의 OH⁻와 리간드 교환을 통해 As(III)가 내부계면복합체를 형성하는 흡착 반응으로 As(III)가 제거된다. 또한, Han et al. (2011)에서 XPS 및 EXAFS 등의 분광학적 분석을 통해 이와 유사한 As(III)의 제거 메커니즘을 보고하였다. 이를 통해 pH에 따라 As(III)의 제거 메커니즘이 달라짐을 확인할 수 있었다. pH 5 이하에서의 As(III) 제거 메커니즘은 매키나와이트로부터 용해된 황산염과의 침전 반응이며, pH 5 이상의 중성 및 염기성 영역에서의 제거 메커니즘은 매키나와이트 표면에서의 흡착 반응이다. 또한, 침전에 의한 제거효율이 흡착에 의한 제거효율보다 높음을 알 수 있었다. As(III)와 달리 As(V)의 제거메커니즘은 아직 밝혀진 바가 없으며, 분광학적 분석을 통해 반응 메커니즘을 확인할 수 있다.





Fig. 31 Adsorption envelopes for 50 mg/L As(V) reacted with FeS



3.4.2 안티모니의 pH-edge 실험

pH에 따른 안티모니의 제거 메커니즘을 확인하기 위해 pH 2 ~ 12 범위의 총 21개 조건에서 pH-edge 실험을 수행하였고 그 결과를 Fig. 32와 Fig. 33에 나타내었다. 평형 실험을 통해 Sb(III)의 초기 농도는 500 mg/L, Sb(V)의 초기 농도는 100 mg/L로 설정하였다. 실험 결과, pH 5 이하에서 Sb(III)와 Sb(V)은 초기 농도의 97 % 이상 제거되었고, 비소와 같이 pH가 증가함에 따라 제거효율은 급격히 감소하는 것을 알 수 있었다. pH의 증가에 따른 제거효율의 변화는 매키나와이트의 용해도와 표면전하의 변화로 설명할 수 있다. pH 5 이하에서는 매키나와이트의 용해도가 높아 안티모니와의 반응이 활발히 일어난다. 반면 pH가 증가하면 매키나와이트의 용해도가 감소할 뿐만 아니라 매키나와이트와 안티모니의 표면이 모두 음전하를 띠어 전기적인 반발력이 발생하므로 제거효율이 감소한다. 이와 같은 안티모니의 반응은 비소와 유사한 경향을 보였으며 비소보다 제거효율이 높았다.

또한, 실험 후의 수용액 상 화학종 분포를 확인해본 결과, Sb(III)은 Sb(V)로 산화되지 않고 Sb(V)는 대부분 Sb(III)로 환원되어 +3의 이온전하를 갖는 것을 알 수 있었다. 매키나와이트에 의한 수용액 내 Sb(V)의 환원은 기존의 문헌에서도 밝혀진 바 있으며, 이를 통해 안티모니의 환원반응은 pH에 관계없이 1시간 이내에 완료되며 환원된 Sb(III)는 안티모니의 표면에서 착화합물인 SbS₃를 형성함을 알 수 있었다(Kirsh, et al., 2008; Banerjee, et al., 2008). 이는 pH 5 이하에서의 As(III)의 침전반응과 유사함을 알 수 있었고, 분광학적 분석을 통해 정확한 반응 메커니즘을 확인할 수 있다.





Fig. 33 Adsorption envelopes for 100 mg/L Sb(V) reacted with FeS



3.5 고체상 분광학적 분석 결과

3.5.1 고체상 비소 화학종 분석 결과

매키나와이트와 비소의 반응으로 형성된 고체상이 어떤 형태로 결합되어 있는지 확인하기 위해 고체상에 대해 XPS 분석을 실시하였다. 비소(As 3d)의 스펙트럼은 As 3d_{3/2}와 As 3d_{5/2}의 이중으로 나타나며 그 결합에너지 차이는 0.70 eV이다. 산화수가 클수록 높은 결합에너지로 측정되며, 얻어진 데이터의 처리는 몇 가지의 규칙에 따라 수행하였다. As 3d_{3/2}와 As 3d_{5/2}의 Full Width at half-maximum(fwhm)은 동일하며, 이론적으로 As 3d_{5/2}의 영역은 As 3d_{3/2}의 영역의 1.5 배이다. Han et al. (2011), Kim & Batchelor (2009)에 따르면 표준물질 As(0), As(II) sulfide, As(III) sulfide, As(III) oxide, As(V) oxide의 As 3d_{5/2} 피크는 각각 41.4 ~ 41.9 eV, 42.8 ~ 43.1 eV, 43.2 ~ 43.4 eV, 43.0 ~ 44.9 eV, 44.5 ~ 45.8 eV의 범위에서 나타난다. 이를 pH 5와 pH 9에서 매키나와이트와 반응한 As(V)의 XPS 결과와 비교하여 산화수 및 결합 형태를 Fig. 34와 Table 5에 나타내었다. pH 9에서 비소의 산화수는 As(0)와 As(III)로 나타났으며, As(III) oxide가 94.77 %의 비율을 차지하여 As(V)가 환원되었음을 알 수 있었다. pH 5에서 비소의 산화수는 As(0), As(III) 그리고 As(V)로 나타났으며, 그 중 As(III)의 비율이 58.11 %로 가장 높았다. As(V)는 oxide 형태로 존재하며, As(III)의 피크는 As(III) sulfide와 As(III) oxide가 겹치는 구간에서 나타나 정확한 결합 형태를 확인하기에 어려움이 있었다.

따라서 추가적으로 XAFS 분석을 실시하였고, pH 5와 pH 7에서 매키나와이트와 반응한 As(V)의 XANES 부분의 분석결과와 표준물질인 수용액상 As(III), As(III) sulfide(orpiment, As₂S₃), 수용액상 As(V)를 아래의 Fig. 35에 나타내었다. XANES 영역의 흡수 문턱 에너지를 비교하여 비소의 산화수를 확인할 수 있었다. pH 5에서는 As(V)가 일부 환원되어 As(III) sulfide로 존재하였다. 이는 매키나와이트가 용해되어 발생한 S²⁻가 S⁰로 산화되는 과정에서 As(V)가 As(III)로 환원되고, 환원된 As(III)가 S²⁻와 반응하여 As₂S₃(orpiment)로의 침전을 형성하기 때문으로 생각된다. PH 5에서 매키나와이트와 As(V)의 반응은 침전반응으로 Han et al. (2011)의 연구에서의 As(III)의 침전반응과 유사함을 알 수 있었다. pH 7에서는 As(III) oxide, As(V) oxide 그리고 미량의 As(III) sulfide가 존재하였고, As(V) oxide가 As(III) oxide를 거쳐 As(III) sulfide로 침전함을 알 수 있었다. 이 때, As(III) sulfide가 미량 존재하는 것은 pH 7에서는 매키나와이트의 용해도가 낮기 때문이다. 이를 통해 비소는 pH 5에서 침전반응으로 대부분 제거되며, pH 5보다 높은 pH에서는 매키나와이트의 용해도가 급격히 감소하므로 미량의 침전반응만 일어나고 대부분의 반응은 매키나와이트의 표면에 대한 흡착임을 알 수 있었다.

pH 9에서 매키나와이트와 반응한 As(V)의 XANES 부분을 Fig. 36에 나타내었다. 시료를



동일한 조건에서 연속적으로 측정한 결과, 강한 X선에 의해 반응이 촉진되어 As(V)이 As(III)로 환원되는 것을 확인할 수 있었다. 측정횟수가 증가할수록 As(V) oxide의 피크 높이는 감소하고 As(III) sulfide의 피크 높이는 감소하는 것을 통해 매키나와이트와의 반응에 의한 비소의 환원을 확인할 수 있었다. 이를 푸리에(Fourier) 변환한 EXAFS 부분을 Fig. 37에 나타내었다. 이 때, 각 피크는 비소 주위에 존재하는 원자 껍질을 나타내는데 원점에는 비소 원자가 존재하며 첫 번째 피크는 As-O의 결합 상태, 두 번째 피크는 As-S의 결합 상태를 나타낸다. 황 원자보다 전자친화력이 높은 산소 원자가 원점에서 가까운 피크에서 나타나게 되며, 측정횟수가 증가할수록 As-O의 결합은 감소하고, As-S의 결합이 증가하여 침전하는 것을 알 수 있었다. 이를 통해 비소의 환원반응을 연속적으로 확인할 수 있었다.







Fig. 34 XPS spectra of As 3d peaks for As(V) reacted with FeS at pH 5 and 9 $\,$

Table 5 Binding energies (BE), full width at half maximum (FWHM), and area percentage forpeaks in As $3d_{5/2}$ XPS spectra of As(V) reacted with FeS at pH 5 and 9

| Sample | Be (eV) | FHWM (eV) | Area (%) | Species |
|------------------|---------|-----------|----------|-----------------------|
| | 41.8 | 2 | 20.59 | As-As |
| 5g/L FeS reacted | - | - | - | As(II)–S |
| at pH 5 | 43.3 | 2 | 58.11 | As(III)-S & As(III)-O |
| | 45.3 | 2 | 21.30 | As(V)-O |
| | 41.9 | 2 | 5.23 | As-As |
| 5g/L FeS reacted | _ | - | - | As(II)–S |
| with lg/L As(V) | - | - | - | As(III)–S |
| at pH 9 | 44.0 | 2 | 94.77 | As(III)-O |
| | _ | - | - | As(V)-O |





Fig. 35 As K-edge XANES spectra of As(III) sulfide, $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ solution and AsNaO₂ solution as model compounds and As(V) on FeS (pH 5, pH 7)





Fig. 36 As K-edge XANES spectra of As(III) sulfide, $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ solution and AsNaO₂ solution as model compounds and continuous scan of As(V) on FeS (pH 9)





Fig. 37 Fourier transformed EXAFS spectra of As(III) sulfide, $HAsNa_2O_4 \cdot 7H_2O$ solution and AsNaO₂ solution as model compounds and continuous scan of As(V) on FeS (pH 9)



3.5.2 고체상 안티모니 화학종 분석 결과

매키나와이트와 안티모니의 반응 메커니즘을 확인하기 위해 XPS 및 SEM-EDS 분석을 실시하였고, XPS 분석결과를 Fig. 38과 Table 6에 나타내었다. 안티모니는 Sb 3dyp와 Sb 3d5/2의 스펙트럼으로 분석하며, Sb 3d5/2는 O 1s와 결합에너지가 중복되어 나타나므로 몇 가지의 규칙을 정해 데이터를 처리하였다. Sb 3d_{3/2}와 Sb 3d_{5/2}의 fwhm은 동일하며, 그 결합에너지 차이는 9.34 eV이다. 또한, 이론적으로 Sb 3d5/2의 영역은 Sb 3d3/2의 영역의 1.5 배라는 점을 이용하여 Sb 3d_{5/2}를 분석한 후 O ls의 함량을 결정하였다. NIST의 XPS 데이터베이스에 기재된 표준물질의 Sb 3d₃₂ 피크는 Sb(III) sulfide의 경우 539.1 ~ 539.3 eV, Sb(III) oxide의 경우 539.2 ~ 540.2 eV 그리고 Sb(V) oxide의 경우 540.2 ~ 540.8 eV의 구간에서 확인할 수 있다. 이를 통해, 안티모니의 초기 산화수 및 pH의 변화에 따른 결합 형태를 알 수 있었다. pH 5에서는 초기에 투입한 안티모니의 산화수와 관계없이 Sb(V)가 Sb(Ⅲ)로 환원된 상태로 S²⁻와 반응하여 형성된 Sb(Ⅲ) sulfide의 비율이 약 70 % 정도로 가장 높았고, 비소와 유사한 침전반응이 나타남을 알 수 있었다. Kirsch et al. (2008)에서 crvo-XPS 및 XAFS 등의 분광학적 분석을 통해 이와 유사한 Sb(V)의 제거 메커니즘을 보고하였다. 이 때, Fe(III) sulfide의 증가, Fe(II) oxide의 Fe(II) sulfide로의 변환을 통해 안티모니의 환원은 Fe²⁺의 Fe³⁺으로의 산화 및 S²⁻의 S⁰로의 산화에 의해 이루어짐을 보여주었다.

pH 7과 pH 9에서 Sb(III) sulfide는 존재하지 않았고, Sb(III) oxide와 Sb(V) oxide만 확인되었다. 초기에 투입한 산화수와 관계없이 Sb(V) oxide가 약 60 % 이상의 높은 비율로 나타났으며 특히, pH 9에서 매키나와이트와 반응시킨 Sb(V)는 모두 Sb(V) oxide 형태로 존재하였다. pH 7과 pH 9에서 매키나와이트와 반응한 Sb(V)에 대해 추가적으로 SEM-EDS 측정을 수행하였고, 이를 Fig. 39에 나타내었다. 시료의 표면을 관찰한 결과, 상부가 잘려진 피라미드 형태(truncated pyramid)의 결정을 확인할 수 있었다. 그 결정의 구성 원소의 비율을 계산한 결과, Sb와 O의 비율이 2 : 5로 나타나 결정이 Sb₂O₅일 것으로 예상되며, 이는 XPS의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 이를 통해 pH 5에서는 초기의 산화수에 관계없이 Sb₂S₃의 형태로 침전되어 비소의 제거 메커니즘과 유사함을 알 수 있었고, pH





Fig. 38 XPS spectra of Sb 3d_{3/2} peaks for (a) FeS reacted with Sb(III) at pH 5 (b) FeS reacted with Sb(V) at pH 5 (c) FeS reacted with Sb(III) at pH 7 (d) FeS reacted with Sb(V) at pH 7 (e) FeS reacted with Sb(III) at pH 9 (f) FeS reacted with Sb(V) at pH 9



| Sample | Be (eV) | FHWM (eV) | Area (%) | Species |
|-------------------------------------|-----------|-----------|----------|-----------|
| | 539.1 | 1.5 | 89.78 | Sb(III)-S |
| lg/L FeS reacted with | 539.9 | 1.5 | 10.22 | Sb(III)-O |
| | - | - | - | Sb(V)-O |
| | 539.4 | 1.5 | 69.28 | Sb(III)-S |
| $\frac{1}{2}$ Jg/L FeS reacted with | 539.9 | 1.5 | 16.97 | Sb(III)-O |
| | 540.5 | 1.5 | 13.75 | Sb(V)-O |
| | - | - | - | Sb(III)-S |
| bg/L FeS reacted with | 539.6 | 1.5 | 37.99 | Sb(III)-O |
| | 540.3 | 1.5 | 62.01 | Sb(V)-O |
| | BIII TUR | | - | Sb(III)-S |
| bg/L FeS reacted with | 539.5 | 1.5 | 16.19 | Sb(III)-O |
| | 540.5 | 1.5 | 83.82 | Sb(V)-O |
| | | | - | Sb(III)-S |
| bg/L FeS reacted with | 539.3 | 1.5 | 23.62 | Sb(III)-O |
| Ig/L SD(III) at pH 9 | 540.1 194 | 5 1.5 | 76.38 | Sb(V)-O |
| | O HO | | - | Sb(III)-S |
| 5g/L FeS reacted with | 6 | _ | - | Sb(III)-O |
| lg/L Sb(V) at pH 9 | 540.4 | 1.5 | 100 | Sb(V)-O |

Table 6 Binding energies (BE), full width at half maximum (FWHM), and area percentagefor peaks in Sb $3d_{3/2}$ XPS spectra of Sb reacted with FeS at pH 5, 7 and 9



Fig. 39 SEM image of (a) 5g/L FeS reacted with 1g/L Sb(V) at pH 7 (b) 5g/L FeS reacted with 1g/L Sb(V) at pH 9



제 4 장 결론

본 연구는 나노크기의 매키나와이트를 이용하여 수용액 내 비소 및 안티모니의 제거 메커니즘을 확인하고자 수행되었다.

비소와 매키나와이트의 평형실험을 통해 As(III)보다 As(V)의 제거율이 높고, pH가 증가할수록 제거율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 중성 및 염기성 영역에서 매키나와이트의 용해도가 급격히 감소하며, pH가 증가할수록 매키나와이트 및 비소가 음전하를 띠어 전기적인 반발력이 증가하기 때문일 것으로 판단된다. 평형실험의 결과를 흡착등온식에 적용하여 pH 5에서의 반응은 흡착이 아님을 예측할 수 있었다. pH에 따른 제거 메커니즘을 확인하기 위해 고체상에 대해 XPS 및 XAFS 분석을 수행한 결과, 비소는 PH 5에서 As₂S₃을 형성하여 침전에 의한 제거가 이루어지며, pH 7과 pH 9의 중성 및 염기성 영역에서는 미량의 침전반응이 일어나고 대부분의 반응은 매키나와이트 표면에 대한 흡착에 의해 제거됨을 알 수 있었다. 이 때, 침전반응은 As(V) oxide가 As(III) oxide를 거쳐 As(III) sulfide(As₂S₃)를 형성하는 단계로 발생함을 규명할 수 있었다.

안티모니와 매키나와이트의 평형실험을 통해 Sb(III)보다 Sb(V)의 제거율이 높고, pH가 증가함에 따라 제거율이 감소하는 경향을 확인할 수 있었다. 이는 pH가 증가할수록 매키나와이트의 용해도가 감소하고, 전기적 반발력이 증가하기 때문일 것으로 판단된다. 평형실험의 결과는 비소와 유사하게 나타났으며 이를 흡착등온식에 적용하여 pH 5에서의 반응은 흡착이 아님을 예측할 수 있었다. 반응이 완료된 후, 고액분리를 통해 얻은 수용액 내 안티모니의 화학종 분포를 측정한 결과, pH 및 초기에 투입한 산화수에 관계없이 대부분 Sb(III)로 존재함을 확인할 수 있었다. pH에 따른 제거 메커니즘을 확인하기 위해 고체상에 대해 XPS 및 SEM-EDS 분석을 수행한 결과, 안티모니는 pH 5에서 Sb₂S₃을 형성하여 비소와 마찬가지로 침전에 의한 제거가 이루어지며, pH 7과 pH 9에서는 Sb₂O₅의 형태로 침전함을 알 수 있었다.



참고문헌

- Baes, C.F. and Mesmer, R.S., 1976. *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons: New York.
- Benning, L.G. Wilkin, R.T. Barnes, H.L., 2000. Reaction pathways in the Fe–S system below 100℃. *Chemical Geology*, 167(1), pp.25–51.
- Belzile, N. Chen, Y. W., & Wang, Z., 2001. Oxidation of antimony (III) by amorphous iron and manganese oxyhydroxides. *Chemical Geology*, 174(4), pp.379–387.
- Berner, R.A., 1967a. Thermodynamic stability of sedimentary iron sulfides. *American Journal of Science*, 265, pp.773–785.
- Berner, R,A., 1967b. Diagenesis of iron sulfide in recent marine sediments. *American Association for the Advancement of Science*, pp. 268–272.
- Berner, R.A., 1981. A new geochemical classification of sedimentary environments. *Journal of Sedimentary Petrology*, 51, pp.359–365.
- Billon, P., 2001. The political ecology of war: natural resources and armed conflicts. *Political Geography*, 20(5), pp.561–584.
- Boursiquot, S. Mullet, M., & Ehrhardt, J.J., 2002. XPS study of the reaction of chromium (VI) with mackinawite (FeS). *Surface and Interface Analysis*, 34(1), pp.293–297.
- Brown, J.R. Bancroft, G.M. Fyfe, W.S., & McLean, R.A., 1979. Mercury removal from water by iron sulfide minerals. An electron spectroscopy for chemical analysis (ESCA) study. *Environmental Science and Technology*, 13(9), pp.1142–1144.
- 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(9), pp.1276–1284.
- Coles, R., 2000. The political life of children. Atlantic Monthly Press: New York.
- Dingman, J.F. Gloss, K.M. Milano, E.A., & Siggia, S., 1974. Concentration of heavy metals by complexation on dithiocarbamate resins. Analytical Chemistry, 46(6), pp.774–777.



- Dutre, V. and Vandecasteele, C., 1995. Solidification/stabilisation of arsenic-containing waste: Leach tests and behaviour of arsenic in the leachate. *Waste Management*, 15, pp.55–62.
- Edwards, J.R., 1994. Regression analysis as an alternative to difference scores. *Journal of Management*, 20(3), pp.683–689.
- Elinder, C.G. Friberg, L. Lind, B., & Jawaid, M., 1983. Lead and cadmium levels in blood samples from the general population of Sweden. *Environmental Research*, 30(1), pp.233–253.
- Gallegos, T.J. Hyun, S.P., & Hayes, K.F., 2007. Spectroscopic investigation of the uptake of arsenite from aqueous solution by synthetic mackinawite. *Environmental Science and Technology*, 41(22), pp.7781–7786.
- Gallegos, T.J. Han, Y.S., & Hayes, K.F., 2008. Model predictions of realgar precipitation by reaction of As (III) with synthetic mackinawite under anoxic conditions. *Environmental Science and Technology*, 42(24), pp.9338–9343.
- Gaudin, A.M. Fuerstenau, D.W., & Mao, G.W., 1959. Activation and deactivation studies with copper on sphalerite. *Minerals Engineering*, 11, pp.430.
- Gregor, J., 2001. Arsenic removal during conventional aluminium-based drinking-water treatment. *Water Research*, 35(7), pp.1659–1664.
- Gulledge, J.H. and O'Connor, J.T., 1973. Removal of Arsenic (V) from Water by Adsorption on Aluminum and Ferric Hydroxides. Journal of *American Water Works Association*, 65(8), pp.548–552.
- Gu, Z. Fang, J., & Deng, B., 2005. Preparation and evaluation of GAC-based iron-containing adsorbents for arsenic removal. *Environmental Science and Technology*, 39(10), pp.3833–3843.
- Guo, X. Wu, Z., & He, M., 2009. Removal of antimony (V) and antimony (III) from drinking water by coagulation–flocculation–sedimentation (CFS). *Water research*, 43(17), pp.4327–4335.
- Han, Y.S. Gallegos, T.J. Demond, A.H., & Hayes, K.F., 2011a. FeS-coated sand for removal of arsenic (III) under anaerobic conditions in permeable reactive barriers. *Water research*, 45(2), pp.593–604.



- Han, Y.S. Jeong, H.Y. Demond, A.H., & 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(17), pp.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(4), pp.401–423.
- James, R.O. & Parks, G.A., 1975. Adsorption of zinc (II) at the cinnabar (HgS)/H₂O interface. *American Institute of Chemical Engineers*. 71, pp.157–164.
- Jekel, M. and Amy, G.L., 2006. *Interface Science in drinking water treatment*. Elsevier: Netherlands.
- 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, pp.6390–6396.
- Jeong, H.Y. Klaue, B. Blum, J. D., & Hayes, K.F., 2007. Sorption of mercuric ion by synthetic nanocrystalline mackinawite (FeS). *Environmental Science and Technology*, 41(22), pp.7699–7705.
- Jeong, H.Y. Lee, J.H., & Kim, F.H., 2008. Characterization of synthetic nanocrystalline mackinawite: crystal structure, particle size, and specific surface area. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(2), pp.493–505.
- Kang, M. Kamei, T., & Magara, Y., 2003. Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal. *Water research*, 37(17), pp.4171–4179.
- Kang, M. Kawasaki, M. Tamada, S. Kamei, T., & Magara, Y., 2000. Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131(1), pp.293–298.
- Kim, E.J. and Batchelor, B., 2009. Synthesis and characterization of pyrite (FeS₂) using microwave irradiation. *Materials Research Bulletin*, 44(7), pp.1553–1558.
- Kirsch, R., et al., 2008. Reduction of antimony by nano-particulate magnetite and mackinawite. *Mineralogical Magazine*, 72(1), pp.185–189.
- Lauwerys, R.R. and Hoet, P., 2001. *Industrial chemical exposure: guidelines for biological monitoring.* 3rd Ed. Lewis Publishers: New York



- Lee, S.Y. Baik, M.H., & Jeong, J.T., 2012. Study on the oxidation and dissolution characteristics of biogenic mackinawite. *Journal of the Mineralogical Society of Korea*, 25(3), pp.155–162.
- Lennie, A.R. Redfern, S.A.T. Schofield, P.F., & Vaughan, D.J., 1995. Synthesis and Rietveld crystal structure refinement of mackinawite, tetragonal FeS. *Mineralogical Magazine*, 59(397), pp.677–684.
- Manning et al., 2002. *The Protein Kinase Complement of the Human Genome* [Online] (Updated 6 November 2002) Available at: <u>www.sciencemag.org</u> [Acessed 15 November 2007].
- Milley, J.E. & Chatt, A., 1987. Preconcentration and instrumental neutron activation analysis of acid rain for trace elements. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 110(2), pp.345–363.
- Moignard, M.S. James, R.O., & Healy, T.W., 1977. Adsorption of calcium at the zinc sulphide-water interface. *Australian Journal of Chemistry*, 30(4), pp.733–740.
- Moon, D.H. Dermatas, D., & Menounou N., 2004. Arsenic immobilization by calcium-arsenic precipitates in lime treated soils. *Science of the Total Environment*, 330, pp.171–185.
- Morse, J.W. and Arakaki, T., 1993. Adsorption and coprecipitation of divalent metals with mackinawite(FeS). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 57(15), pp.3635–3640.

1945

- Mullet, M. et al., 2002. Surface chemistry and structural properties of mackinawite prepared by reaction of sulfide ions with metallic iron. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66(5), pp.829–836.
- Mullet, M. Boursiquot, S., & Ehrhardt, J.J., 2004. Removal of hexavalent chromium from solutions by mackinawite, tetragonal FeS. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 244(1), pp.77–85.
- McNeill, L.S. and Edwards, M., 1995. Soluble arsenic removal at water treatment plants. *Jounal of American Water Works Association*, 87(4), pp.105–113.
- Nikolaidis, N.P. Dobbs, G.M., & Lackovic, J.A., 2003. Arsenic removal by zero-valent iron : field, laboratory and modeling studies. *Water Research*, 37(6), pp.1417–1425.

Patterson, R.R. Fendorf, S., & Fendorf, M., 1997. Reduction of hexavalent chromium by



amorphous iron sulfide. Environmental Science and Technology, 31(7), pp.2039-2044.

- Rahaman, M.S. Basu, A., & Islam, M.R., 2008. The removal of As (III) and As (V) from aqueous solutions by waste materials. *Bioresource technology*, 99(8), pp.2815–2823.
- Rickard, D., 1995. Kinetics of FeS precipitation. Part I. competing reaction mechanisms. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 59, pp.4367–4379.
- Rickard, D. and Morse, J.W., 2005. Acid volatile sulfide (AVS). *Marine Chemistry*, 97, pp.141–197.
- Rickard, D. and Luther, G.W., 2007. Chemistry of iron sulfides. *Chemical reviews*, 107(2), pp.514–562.
- Scott, W.R., 2014. Institutions and organizations. 4th Ed. SAGE Publications: California.
- Smedley, P.L. and Kinniburgh, D.G., 2002. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. *Applied geochemistry*, 17(5), pp.517–568.
- Carnegie Institute of Washington Geophysical Laboratory, 1970. *Structural refinement and composition of mackinawite*, Washington: Carnegie Institution.
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2000a. *Technologies and costs* for removal of arsenic from drinking water, Washington DC: USEPA
- United States Environmental Protection Agency (USEPA), 2002. Arsenic Treatment Technologies for Soil, Waste and Water, Washington DC: USEPA
- Vaughan, D.J. and Craig, J.R., 1978. *Mineral chemistry of metal sulfides*. London : Cambridge University Press.
- Vaughan, D.J. and Ridout, M.S., 1971. Mössbauer studies of some sulphide minerals. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33, pp.741–746.
- Wolthers, M. et al., 2005. Arsenic mobility in the ambient sulfidic environment: Sorption of arsenic (V) and arsenic (III) onto disordered mackinawite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 69(14), pp.3483–3492.
- Wu, Z. He, M. Guo, X., & Zhou, R., 2010. Removal of antimony (III) and antimony (V) from drinking water by ferric chloride coagulation: Competing ion effect and the mechanism analysis. *Separation and Purification Technology*, 76(2), pp.184–190.
- Yu, C et al., 2002. Antimony speciation by inductively coupled plasma mass spectrometry using solid phase extraction cartridges. *Analyst*, 127(10), pp.1380–1385.



감사의 글

2년 동안의 석사 과정을 잘 마무리 할 수 있도록 도움을 주신 분들께 감사의 말씀을 전하고자 합니다. 가장 먼저, 학부와 대학원 생활 동안 많은 관심과 가르침으로 이끌어 주신 유경근 교수님께 진심으로 감사드립니다. 그 동안 많은 것을 배우고 경험할 수 있었고, 앞으로도 성장하는 모습 보여드릴 수 있도록 노력하겠습니다. 논문심사를 맡아주신 신성렬 교수님과 윤지호 교수님 그리고 장원일 교수님, 임종세 교수님, 정우근 교수님께도 그동안의 가르침에 감사한 마음을 전하고 싶습니다. 또, 한국지질자원 연구원에서 연수생으로 생활하는 동안 옆에서 지도해 주시고 아낌없는 조언으로 도움을 주신 한영수 박사님과 박진희 박사님께 깊은 감사의 말씀을 드립니다. 기존에 해보지 못했던 실험과 분석 방법에 대해 다양하게 접해볼 수 있었고 정말 많이 배워가는 것 같습니다. 그리고 환경지질연구실의 모든 박사님들께 감사드립니다.

자원처리공학연구실에서 함께 대학원 생활을 했던 부장님 오혁오빠, 이제는 오빠라고 불러도 될 것 같은 종결선배, 장난치고 즐거워하던 일환오빠와 병헌오빠, 하늘어장 가야할 때가 된 상희와 경혜언니에게 정말 감사드리며, 덕분에 즐거운 대학원 생활을 했습니다. 그리고 지질자원연구원에서 함께 연구생으로 있었던 미정이, 혜진이, 수영이, 동현오빠, 송민오빠, 철민오빠, 효성오빠, 해근오빠에게도 감사드리며, 학회 일정으로 갔던 제주도에서의 추억은 잊지 못할 것 같습니다. 마지막으로 항상 지지해주고 응원해주는 가족들에게 감사의 마음을 전합니다.

