

영동 일라이트의 인산염 흡착 특성

Phosphate Adsorption of Youngdong Illite, Korea

조 현 구 (Hyen Goo Cho)^{1*} · 박 옥 희 (Ok Hee Park)¹ · 문 동 혁 (Dong Hyuk Moon)¹ ·
도 진 영 (Jin Young Do)² · 김 순 오 (Soo-Oh Kim)¹

¹경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

(Department of Earth and Environmental Sciences and Research Institute of Natural Science, Gyeongsang National University, Jinju 660-701, Korea)

²경주대학교 문화재학부

(School of Cultural Assets, Gyeongju University, Gyeongju 780-712, Korea)

요약: 흰색, 노란색, 정제된 노란색 등 3 가지 종류의 영동 일라이트에 대하여 정량 X선 회절분석법에 의하여 광물조성을 구하였으며, 레이저 입도분석기를 이용하여 입자 크기 및 입도 분포를 측정하였다. 영동 일라이트의 인산염 흡착 특성을 규명하기 위하여 배치(batch) 흡착 실험을 실시하였다. 흰색 일라이트는 노란색 일라이트에 비하여 적은 양의 일라이트를 포함하고 있지만, 입자 크기는 더 작다. 정제된 노란색 일라이트는 정제하지 않은 시료에 비하여 월등히 많은 일라이트를 포함하며, 입자 크기도 훨씬 미세하다. 일라이트의 양이 많아짐에 따라 인산염의 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보이는데 반하여, pH가 증가하면 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타낸다. 일반적으로 일라이트의 함량이 많고, 입자 크기가 미세할수록 인산염의 흡착량이 증가하지만, 일라이트의 함량이 적은 흰색 일라이트가 노란색 일라이트보다 더 많은 인산염을 흡착하는 이유는 작은 입자 크기, 높은 층간 전하, 낮은 사면체 자리의 치환에 기인한 것으로 여겨진다. 흰색 일라이트는 랑미어 흡착등온선, 노란색 일라이트는 프로인드리히 흡착등온선에 더욱 잘 부합하는 경향을 보여주고 있다.

주요어: 영동 일라이트, 인산염 흡착, 배치 흡착 실험, 프로인드리히 흡착등온선, 랑미어 흡착등온선

ABSTRACT: Mineral compositions were determined using quantitative X-ray diffraction analysis on the three kinds of Youngdong illite consisting of white, yellow and refined yellow samples. Mean particle size and their size distribution patterns were measured by laser particle size analyzer. The characteristics of phosphate adsorption on illite were studied through batch adsorption experiments. The white illite has less illite content, but is finer than that of yellow. The refined yellow illite has more illite content and finer particle size compared with those of raw yellow illite. The adsorption rate of phosphate generally increases when the mass of illite increases, whereas adsorption quantity decreases with ascending pH. The phosphate adsorption usually increases with ascending illite content or descending particle size. Although the white illite has lower illite content than the yellow, the former has higher phosphate adsorption quantity than the latter. This can be ascribed to the fine particle size, high inter-

*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

layer charge, and low substitution in tetrahedral site of white illite. The adsorption isotherms of white illite are well fitted with the Langmuir equation, however those of yellow one are better with Freundlich equation.

Key words : Youngdong illite, phosphate adsorption, batch adsorption experiment, Freundlich adsorption isotherm, Langmuir adsorption isotherm

서 론

인은 질소와 더불어 식물과 미생물의 생장에 필수적인 영양염류로서, 생물 내 ATP (adenosine triphosphate), NADPH, 인지질(phospholipid), 핵산(RNA와 DNA) 등을 구성하는 주된 성분이다. 또한 인은 동물의 이빨, 뼈 또는 깃질을 구성하는 주된 성분이다. 인은 토양 내에서 주로 인산염 상태로 존재하며, 자연적, 인위적인 활동(비료 등) 또는 유기물의 분해에 의하여 형성되는, 토양 환경 하에서 매우 흔한 화합물이다. 광합성을 하는 식물들은 가용성 인산염이 완전히 소비될 때까지 성장하는데, 만일 가용성 인산염이 모두 사용되어 없어지면 식물의 광합성 활동은 중지된다. 오염되지 않은 물에서 가용성 인산염은 제한된 영양분이므로, 토양 내에서 가용한 상태로 존재하는 인산염은 식물의 광합성을 제어하는 가장 중요한 인자 중의 하나로 인식되고 있다(Drever, 1997; Liu *et al.*, 2002; Brady and Weil, 2004).

인산염의 거동은 생태학적으로 뿐만 아니라 지구 전체의 환경적인 측면에서도 매우 중요하다. 토양으로부터 유출되어 지표수 또는 지하수로 유출되어 호수나 연안으로 유입되는 인의 양은 토양 내에 존재하는 점토광물을 비롯한 광물질에 의한 인의 흡착-탈착 능력에 의하여 결정된다. 토양 내에 존재하는 점토광물은 유기물과 더불어 토양 내에서 화학적으로 가장 활성이 뛰어난 구성 성분으로서, 토양이나 퇴적물 내에 있는 오염물질의 환경적 운명(environmental fate)에 매우 강한 영향을 미친다(Boyd *et al.*, 2001; Sparks, 2003). 우리나라 토양의 경우 카올리나이트와 할로이사이트 등 카올린광물이 가장 많이 존재하는 점토광물이며, 그 다음으로 일라이트와 수산화층간 질석(HIV)이 많다(황진연 등, 2000).

일라이트를 비롯한 점토광물에 의한 인산염(phosphate)의 흡착-탈착 현상은 식물이 토양으

로부터 필수적인 영양분을 흡수할 수 있는 것과 밀접한 연관성을 가지고 있기 때문에 식물의 생장에 매우 중요하다. 또한 토양과 지하수, 지표수, 토양수, 하천, 호수 및 연안수의 인 농도를 결정하는 중요한 인자이기 때문에, 토양 오염과 각종 수질 오염에 직접적인 영향을 끼친다. 이 때문에 광물학자, 토양학자 및 환경학자 등이 많은 관심을 가지고 연구하고 있다(Sui and Thompson, 2000; Zhou and Li, 2001).

인산염은 점토광물 표면에 리간드 교환(ligand exchange), 침전 또는 양쪽 모두의 형태로 흡착된다. 리간드 교환은 용액 내에 OH⁻ 이온의 해리(release)를 수반한다(Goldberg and Sposito, 1985; Fontes and Weed, 1996). 인산염 흡착에 가장 효과적인 광물은 Al이나 Fe를 포함하고 있는 광물인데, 그 이유는 광물 표면에 존재하는 Al-OH 및 Fe-OH 기능기(functional group)의 존재에 기인하는 것으로 여겨진다. 특히 산화철광물과 점토광물(카올리나이트 등)에 의한 인산염 흡착이 많이 알려져 있다(Bhatti *et al.*, 1998; Ioannou *et al.*, 1998; Sei *et al.*, 2002; Celi *et al.*, 2003).

일라이트를 이용한 중금속 흡착 연구는 많은 학자들에 의하여 수행되었지만(Bayens and Bradbury, 1997; Du *et al.*, 1997; 추창오 외, 1998; Poinssot *et al.*, 1999; Ikhsan *et al.*, 1999; 추창오와 성익환, 1999), 인산염 흡착 연구는 매우 드물게 이루어졌다(Pissarides *et al.*, 1968; Edzwald *et al.*, 1976). Edzwald 등(1976)은 pH 7~8 조건에서 카올리나이트, 일라이트 및 몬모릴로나이트의 인산염 흡착능을 비교 연구한 결과, 일라이트가 가장 많은 인산염을 흡착하며, pH 4~5에서 최대 흡착능을 보여준다고 보고하였다.

용궁 일라이트 광산(구 동창 일라이트)에서 산출되는 일라이트 광체는 국내 어떤 지역에서 산출되는 일라이트보다 많은 양의 일라이트를 포함하고 있어 일라이트에 대한 다양한 연구를

수행하기에 적합하여, 이미 중금속 흡착에 관한 연구가 수행된 바 있다(Cho, 2000; 조현구 등, 2001; 조현구와 김은영; 2002). 최근에는 이 광석의 이용 범위를 다변화하기 위하여 일라이트를 정제하는 기술에 대한 연구도 수행된 바 있다(김상배 등, 2005). 이번 연구의 목적은 용궁 일라이트 광석에 대한 다양한 조건에서의 인산염 흡착 특성을 규명하는 것이다. 일라이트는 카올리나이트와 더불어 우리나라 토양에 가장 많은 점토광물이므로, 이 연구는 추후 우리나라 토양에 의한 인산염 흡착 연구에 기초가 될 것으로 판단된다.

시료 및 연구 방법

시료

이번 연구에 사용된 일라이트는 충청북도 영동군 산익리의 용궁 일라이트 광산에서 채취된 광석을 공장에서 선광 후 분쇄하여 판매하고 있는 것이다. 시료 중 흰색(WH)과 노란색(YL) 시료 그리고 노란색 시료를 선택분쇄 및 공기분급에 의해 정제한 것(YR) 등 3가지 종류이다. 흰색과 노란색 시료는 325메쉬 이하로 분쇄한 것이다. 이것은 상수도 정수제(미생물 안정제), 건축마감재 및 사료 보조제 등으로 이용되고 있으며, 순수하게 정제된 일라이트는 화장품과 나노소재 등으로의 이용이 모색되고 있다.

입도분석 및 광물 조성

시료의 입자 크기와 그 분포를 BECKMAN COULTER사의 LS230 레이저 회절 입도분석기(Laser Diffraction Particle Size Analyzer)를 이용하여 분석하였다. 각 시료 당 3번씩 반복 측정하여 정확도를 높이고자 하였다.

시료의 광물 조성을 정량적으로 측정하기 위하여 정량 X선 회절 분석을 실시하였다. X선 회절 분석은 경상대학교 지구환경과학과에 있는 Simens/Bruker D5005 고분해능 X선 회절분석기를 이용하였으며, 흑연 단색화장치(graphite monochromator)를 부착하여 단색화된 파장($CuK\alpha = 1.5406 \text{ \AA}$)을 사용하였다. 분석 조건은 40 kV/35 mA, 3~90° 2 θ 구간에서 주사 간격 0.02°, 주사 시간 5초로 설정하여 스텝-스

캔 방식으로 회절값을 기록하였으며, 슬릿은 1.0-1.0-0.1°를 이용하였다. 광물조성은 Siroquant 프로그램(Taylor, 1991)을 이용하여 광물조성을 결정하였다. 이것은 호주의 Sietronic 사에 의하여 개발된 것으로써, 이번 연구에서는 2006년에 출시된 v.3.0으로 향상된 것을 사용하였다.

인산염 흡착 실험

인산염 흡착 실험은 조현구 등(2006)이 카올리나이트를 이용하여 실시한 실험과 기본적으로 같은 틀을 유지하여 실시하였다. 배경전해질 KCl의 농도는 0.1 M, 수직으로 회전이 가능한 회전식 교반기(rotating shaker)를 활용하여 24시간 동안 일라이트와 인산염 사이의 흡착 실험을 시행하였다.

흡착 실험에 사용된 인산염 용액은 KH_2PO_4 시약을 이용하여 0.5~1.0 mM 원액(stock solution)을 만든 후, KCl 배경전해질을 이용하여 0.02~1.0 mM 범위 내에서 일라이트와 반응시켰다. 일라이트와 반응시키기 전 용액의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 1 N NaOH 또는 HCl을 첨가하였다. 50 mL 원심분리기 튜브에 일정한 양의 일라이트를 담은 후, 25 mL의 인산염용액을 첨가하여 교반하면서 반응시켰다. 원심분리기를 이용하여 7,000 rpm에서 20분 동안 원심분리한 후 상층액을 0.45 μm 필터(membrane filter)로 여과한 용액에 대하여 pH를 재측정하고, 인 함량을 분석하였다. 모든 실험은 상온 상태에서 진행하였다. 실험에 사용된 모든 용기는 인 오염을 방지하기 위하여 인이 없는 세제 Contrad 70을 사용하였다.

상층액 내 인 함량 분석은 경상대학교 지구환경과학과에 있는 BIOCHROM Libra S22 UV/VIS 분광분석기(spectrophotometer)를 이용하였으며, 820 nm 파장을 사용하였다. 발색용액은 6 N H_2SO_4 , 2.5% Ammonium Molybdate 및 10% Ascorbic Acid 용액을 KCl 용액에 혼합한 후 사용하였다(Eaton *et al.*, 2005). 발색용액을 섞은 후, 1시간이 경과한 후 측정하였다.

인산염 용액과 반응하는 일라이트의 양에 따라 어떤 변화가 일어나는가를 관찰하기 위하여 일라이트의 함량을 0.2, 0.8, 1.0, 1.2 및 1.5 g으로 바꾸어 가면서 흡착 실험을 실시하였다. 인산염 이온이 광물에 흡착되는 정도는 pH에

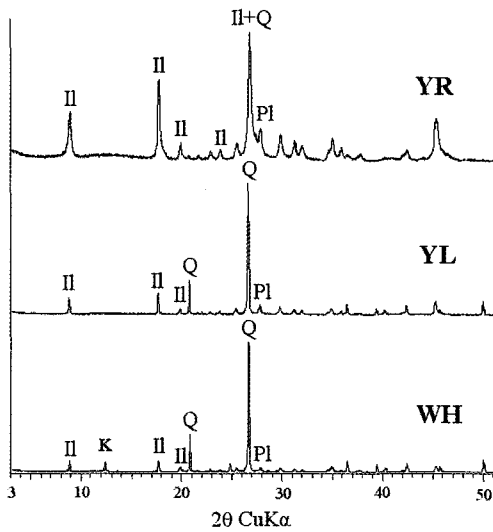


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of illite samples. WH; white illite, YL; yellow illite, YR; refined yellow illite. II; illite, K; kaolinite, Q; quartz, Pl; plagioclase.

따라서 달라질 수 있기 때문에 pH를 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 그리고 9.0으로 변경하여 흡착 실험을 실시하였다. 실험의 재현성을 확인하기 위하여 같은 실험 조건에서 같은 실험을 3번씩 반복 실시한 것도 있다.

실험 결과를 프로인드리히 흡착등온선(Freundlich adsorption isotherm)과 랑미어 흡착등온선(Langmuir adsorption isotherm)을 이용하여 해석한 후, 그 결과를 비교 검토하였으며, 랑미어 최대 흡착능과 흡착계수를 계산하였다.

결과 및 고찰

광물 조성과 입도

3가지 시료의 X선 회절 분석 패턴은 그림 1과 같다. 그림 1에서 보는 바와 같이 이번 연구에 사용된 시료는 3가지 모두 일라이트, 석영을 주로 하고 사장석과 카올리나이트가 소량 포함되어 있다. 정량 X선 회절 분석법에 의하여 결정된 각 시료의 광물 조성은 표 1에 제시되어 있다. 흰색 일라이트는 일라이트 36.6%, 석영 52.3%, 사장석 3.4%, 카올리나이트 7.7%로 구성되어 있는데, 이번 연구에 사용된 시료 중 유일하게 카올리나이트를 포함하고 있다. 노란색

일라이트는 일라이트 55.2%, 석영 39.3%, 사장석 5.5%로 구성되어 있는데, 흰색 일라이트에 비하여 석영의 함량은 적고, 일라이트의 함량은 많다. 노란색 일라이트를 정제한 시료는 일라이트 78.9%, 석영 26.3%, 사장석 1.7%로 구성되어 있는데, 정제하지 않은 시료에 비하여 일라이트의 함량이 매우 증가하였다.

흰색 일라이트의 평균(mean) 입자 크기는 10.8 μm 이고, 중앙값(median)은 7.01 μm 이다. 노란색 일라이트는 각각 11.57 μm 와 9.02 μm 이고, 정제한 노란색 일라이트는 7.88 μm 과 6.64 μm 이다. 흰색 일라이트는 노란색 일라이트에 비하여 입자의 크기가 작으며, 노란색 일라이트를 정제하였을 경우 일라이트 함량의 증가와 더불어 입자 크기도 작아짐을 알 수 있다. 흰색 일라이트의 입도 분포에서 10%에 해당하는 크기(d_{10})는 1.48 μm , 90%에 해당하는 크기(d_{90})는 26.90 μm 이고, 노란색 일라이트와 정제된 노란색 일라이트의 경우에 각각 2.11 μm , 25.29 μm 및 2.19, 15.35 μm 이다. 이를 통하여 흰색 일라이트는 평균 입자 크기는 작지만 매우 넓은 범위의 입도 분포를 가지고 있다는 것을 알 수 있으며, 정제된 노란색 일라이트는 입도 크기도 작을 뿐 아니라 입도 분포도 좁은 범위 내에 있음을 알 수 있다.

일라이트 양에 따른 흡착을 변화

일라이트와 반응하는 인산염 용액의 양은 25 mL, pH는 4로 고정시킨 상태에서, 흰색 일라이트 시료의 양을 0.2 g, 0.8 g, 1.0 g, 1.2 g 및 1.5 g으로 변화시킬 경우 흡착 실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 2A에 나타내었다. 그림 2A에서 볼 수 있는 바와 같이 인산염 용액과 반응하는 일라이트의 양이 많아짐에 따라 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보인다. 일라이트의 양이 0.2 g인 경우, 흡착률은 78.6~80.3%이며, 0.8 g인 경우에는 80.8~92.4%, 1.0 g인 경우에는 89.9~98.0%, 1.2 g인 경우에는 83.0~100%, 그리고 1.5 g인 경우에는 90.0~99.7%이다. 시료의 양이 1.2 g인 경우를 제외하면 시료의 양과 흡착률은 거의 비례하는 경향을 나타낸다. 특히 1.5 g인 경우에는 거의 전부 90% 이상의 높은 흡착률을 보여, 흡착 실험의 대부분을 시료의 양이 1.5 g의 조건 하에서 실시하게

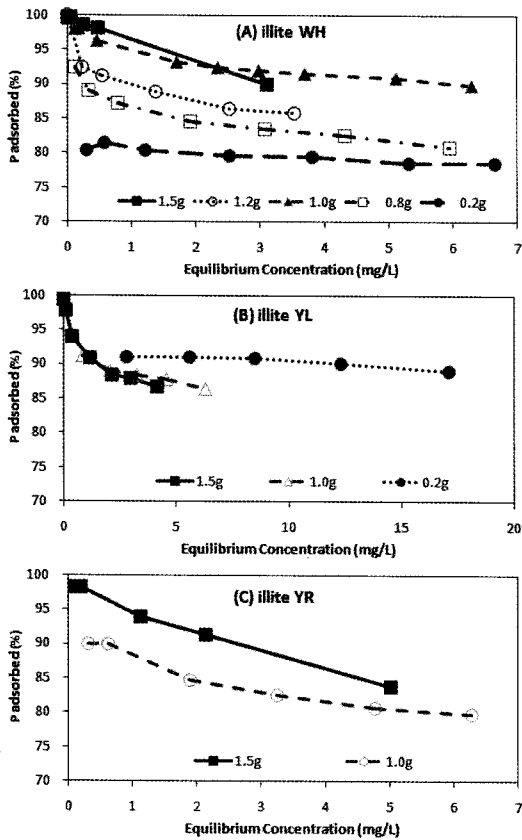


Fig. 2. Phosphate adsorption of illites as a function of illite mass (pH = 4).

되었다.

노란색 일라이트의 경우 그 양을 0.2 g, 1.0 g 및 1.5 g으로 바꾸어가면서 흡착 실험을 실시한 결과(그림 2B), 흰색 일라이트에서와 같이 반응하는 시료의 양이 많아짐에 따라 흡착률 역시 증가하지만, 흰색 일라이트에서와 같이 뚜렷한 차이를 나타내지는 않았다. 시료의 양이 0.2 g인 경우 흡착률은 89.0~91.0%, 1.0 g인 경우 흡착률은 86.5~91.1%, 그리고 1.5 g인 경우 86.7~99.3%를 보여준다. 특히 시료의 양이 0.2 g에서 1.0 g으로 증가된 경우에는 오히려 흡착률이 감소하여, 흰색 일라이트와 상반된 결과를 나타낸다.

정제된 노란색 일라이트의 경우, 1.0 g과 1.5 g에 대하여 흡착 실험을 실시하였다(그림 2C). 시료의 양이 1.5 g인 경우에는 흡착률이 83.8~98.2%이고, 1.0 g인 경우에는 79.8~89.9%로써, 1.5 g인 경우가 1.0 g인 경우에 비하여 월등히

높은 결과를 보여준다. 그러므로 인산염 용액과 일라이트의 흡착 반응을 연구할 경우에 1.5 g 이상의 일라이트를 반응시켜야만 좋은 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

pH에 따른 흡착량 변화

인산염 용액 25 mL와 반응하는 일라이트의 양은 1.5 g, 배경 전해질 농도는 0.1 M로 고정시킨 상태에서, 용액의 pH를 4부터 9까지 pH를 1씩 증가시키면서 흡착실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 3에 제시하였다.

흰색 일라이트의 경우 그림 3A에서 볼 수 있는 바와 같이 pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이 같은 결과는 일라이트 또는 점토광물을 이용하여 인산염 흡착을 연구한 기존 연구 결과와 잘 일치한다(Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1996; Arai and Sparks, 2001). 하지만 pH가 8에서 9로 증가함에도 불구하고 흡착량은 오히려 증가하는 현상을 관찰할 수 있는데, 이것이 실험의 오차인지에 대해서는 좀 더 연구할 필요가 있다. 노란색 일라이트 역시 흰색 일라이트와 같이 pH 증가에 따라 흡착량은 감소하는 경향을 나타내지만 그 차이는 그렇게 크지 않다(그림 3B). 그림 3A와 3B를 비교할 경우 흰색 일라이트와 노란색 일라이트의 흡착 양상은 다름을 알 수 있는데, 이에 대해서는 나중에 다시 언급하겠다. 정제된 노란색 일라이트에 대해서는 pH 4, 7, 9에 대해서만 흡착 실험을 실시하였다(그림 3C). 이 시료 역시 pH가 증가하면 흡착률은 감소하는데, pH가 4에서 7로 증가할 때에는 흡착량의 변화가 매우 크지만, pH가 7에서 9로 증가할 경우에는 아주 작은 감소 양상을 관찰할 수 있다. 또한 pH 4의 흡착양상은 흰색 일라이트와 비슷한 패턴을 보이는데 비해, pH 7과 9에서는 노란색 일라이트와 비슷한 패턴을 나타낸다.

일라이트 종류에 따른 흡착량 변화

인산염 용액과 반응하는 일라이트의 양은 1.5 g, 배경 전해질 농도는 0.1 M, 용액의 pH는 4인 조건에서 일라이트 종류에 따른 흡착량의 변화 양상을 비교하여 보았다. 모든 조건을 동일하게

Table 1. Mineral composition of illite samples determined by quantitative X-ray diffraction analysis (wt.%)

	illite	quartz	kaolinite	plagioclase
WH (white illite)	36.6	52.3	7.7	3.4
YL (yellow illite)	55.2	39.3		5.5
YR (Refined yellow illite)	78.9	26.3		1.7

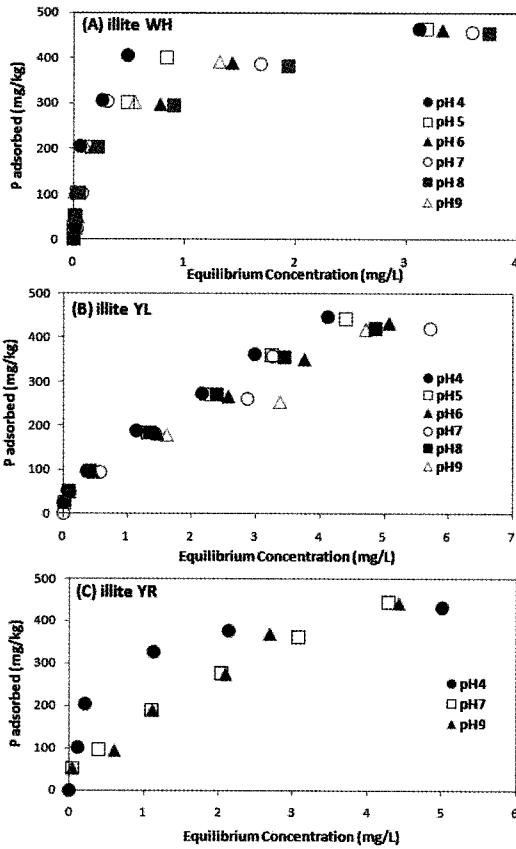


Fig. 3. Effect of pH on phosphate adsorption. (mass of illite = 1.5 g).

하기 위하여 이번 흡착 실험에서 인산염 용액의 최대 농도인 1.0 mM 용액과 반응하여 흡착된 양을 그림 4에 제시하였다. 그림에서 보는 바와 같이 흰색 일라이트가 가장 많은 인산염을 흡착하고, 노란색 일라이트가 가장 적은 양을 흡착한다. 노란색 일라이트와 이것을 정제한 일라이트의 흡착량을 비교하면, 일라이트의 함량이 많고, 입자 크기가 미세할수록 인산염의 흡착량이 증가함을 알 수 있다.

노란색 일라이트 내에 일라이트의 함량이 많음에도 불구하고 흰색 일라이트에 비하여 인산염 흡착량이 작은 이유는 다음 몇 가지 사실로 설명이 가능하다. 첫째, 입도 분석 결과에서 흰색 일라이트의 평균 10.8 μm 이고, 노란색 일라이트는 11.57 μm 로써, 흰색 일라이트의 입자 크기가 노란색 일라이트에 비하여 미세하기 때문이다. 일반적으로 입자 크기가 작으면 비표면적이 증가하여 인산염을 흡착할 여지가 그만큼 많아지게 된다. 그러므로 입자 크기가 작은 흰색 일라이트가 노란색 일라이트에 비하여 많은 양의 인산염을 흡착하는 것처럼 여겨진다. 그러나 흰색 일라이트보다 미세한 정제한 노란색 일라이트의 인산염 흡착능이 적은 이유는 완전하게 설명되지 않는다.

둘째, 일라이트 자체의 화학적 특성과 관련이 있는 것처럼 여겨진다. 일라이트의 전자현미분석 결과(Cho, 2000, Table 2)를 보면 흰색 일라이트의 단위포당 충전하(interlayer charge)는 1.55~1.63이고, 노란색 일라이트는 1.14~1.22로써, 흰색 일라이트의 충전하가 월등히 높다는 것을 알 수 있다. 사면체 자리의 치환에 의한 충전하가 흰색 일라이트는 1.50~1.60, 노란색 일라이트는 1.73~1.83으로 노란색 일라이트가 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 사면체 자리의 치환에 의한 전하는 음(-) 전하를 발생시키므로, 이것이 큰 노란색 일라이트가 훨씬 적은 양의 인산염 이온을 흡착하는 것으로 여겨진다. 이외에도 흰색 일라이트에는 일라이트 이외에도 카올리나이트라는 또 다른 점토광물이 포함되어 있는 것도 많은 양의 인산염을 흡착할 수 있는 이유라고 생각된다.

흡착등온선

광물 표면에 흡착된 이온의 양과 평형 상태

Table 2. The coefficient of correlation (R^2), maximum Langmuir adsorption capacity (b), affinity constant related to the binding strength (k), correction factor (n), and distribution coefficient (Kf) in this study

illite type	pH	mass (g)	R^2 (Langmuir)	Cmax (mg/kg)	k (L/mg)	R^2 (Freundlich)	n	Kf
WH	4	1.5	0.9995	478.5	11.0000	0.8874	0.4465	457.2
		1.2	0.9734	885.0	0.2800	0.9967	0.7108	174.9
		1.0	0.8610	1851.9	0.3600	0.9940	0.5633	470.4
		0.8	0.8657	1369.9	0.2000	0.9978	0.7465	206.6
		0.2	0.8575	20000.0	0.0300	0.9991	0.9528	508.1
YL	4	1.5	0.8487	495.1	0.9400	0.9830	0.4800	194.5
		1.0	0.9403	2500.0	0.1000	0.9986	0.7795	243.9
		0.2	0.8874	100000.0	0.0100	0.9970	0.9368	1379.7
YR	4	1.5	0.9979	463.0	2.5700	0.8996	0.3499	280.3
		1.0	0.9282	990.1	0.2200	0.9931	0.6965	171.1
WH	4	1.5	0.9995	478.5	11.0000	0.8874	0.4465	457.2
	5	1.5	0.9934	478.5	7.7407	0.9880	0.3670	372.1
	6	1.5	0.9885	487.8	3.5345	0.8961	0.4026	323.2
	7	1.5	0.9925	480.8	3.7818	0.8591	0.4736	327.4
	8	1.5	0.9862	471.7	3.4754	0.9659	0.3865	302.6
	9	1.5	0.9688	418.4	7.9667	0.7565	0.3725	329.6
YL	4	1.5	0.8487	495.0	0.9395	0.9830	0.4800	194.5
	5	1.5	0.8461	510.2	0.7452	0.9918	0.5371	178.1
	6	1.5	0.8604	555.6	0.4724	0.9869	0.5465	162.6
	7	1.5	0.8388	490.2	0.6518	0.9722	0.4866	163.2
	8	1.5	0.8940	534.8	0.5599	0.9910	0.5388	171.0
YR	4	1.5	0.9979	463.0	2.5714	0.8996	0.3499	280.3
	7	1.5	0.8590	546.4	0.6753	0.9642	0.4743	197.0
	9	1.5	0.7197	617.3	0.4751	0.9114	0.4815	189.7

에 도달한 용액 내 이온의 양을 나타내기 위하여 다양한 종류의 흡착등온선(adsorption isotherm)이 이용되고 있다. 인산염 이온 흡착의 경우, 프로인드리히(Freundlich) 흡착등온선이나 랑미어(Langmuir) 흡착등온선에 의하여 설명되고 있다(Pissarides *et al.*, 1968; Chen *et al.*, 1973; Ioannou *et al.*, 1996, 1998; Zhou and Li, 2001).

랑미어 흡착등온식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C/S = 1/(kC_{max}) + C/C_{max}$$

k; 결합력(bonding strength)과 관련된 흡착계수

Cmax; 최대흡착량(maximum amount or maximum Langmuir adsorption capacity, mg/kg)

프로인드리히 흡착등온식은 다음과 같이 표현 된다(Sparks, 2003).

$$S = K_f C^{1/n}$$

S; 흡착된 용질의 양(mg/kg)

C; 용액의 농도(mg/L)

Kf; 분배계수(distribution coefficient)

n; 보정 상수(correction factor)

일라이트를 이용한 인산염 흡착 실험 결과를 프로인드리히 흡착등온선과 랑미어 흡착등온선으로 표시한 결과는 그림 5와 6에 나타나 있다.

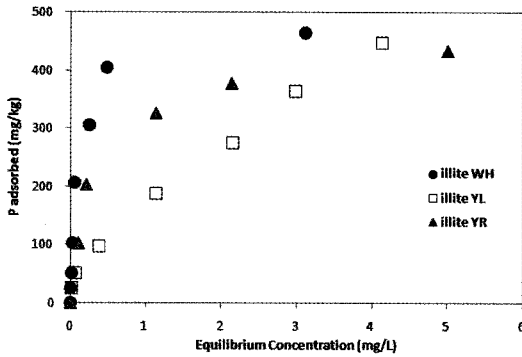


Fig. 4. Phosphate adsorption with different illite types.

그림 5A와 그림 5B는 흰색 일라이트의 랑미어

흡착등온선과 프로인드리히 흡착등온선을 비교한 것이다. 랑미어 흡착등온선의 실험치와 이론치의 상관계수(coefficient of correlation, R^2)는 0.9995로써 프로인드리히 흡착등온선의 상관계수인 0.8874에 비하여 매우 높아, 흰색 일라이트는 랑미어 흡착등온선에 훨씬 부합하는 것임을 알 수 있다. 그림 5C와 그림 5D는 노란색 일라이트의 랑미어 흡착등온선과 프로인드리히 흡착등온선을 나타내고 있다. 랑미어 흡착등온선의 상관계수는 0.8487이고, 프로인드리히 흡착등온선의 상관계수는 0.9830으로서, 흰색 일라이트와 반대로 프로인드리히 흡착등온선이 보다 적합하다는 것을 알 수 있다. 일라이트의 인산염 흡착을 연구한 기존의 연구 결과도 이와

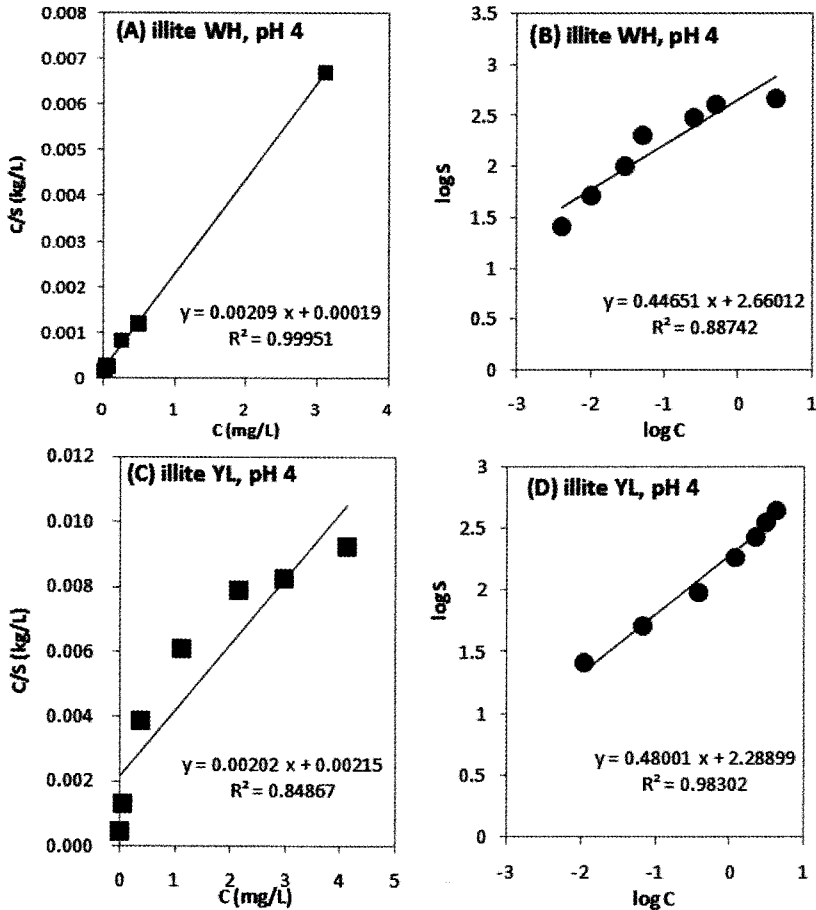


Fig. 5. Phosphate adsorption isotherms on white and yellow illites (illite mass = 1.5 g). (A) Langmuir adsorption isotherm of white illite at pH 4. (B) Freundlich adsorption isotherm of white illite at pH 4. (C) Langmuir adsorption isotherm of yellow illite at pH 4. (D) Freundlich adsorption isotherm of yellow illite at pH 4. C; equilibrium concentration (mg/L), S; P adsorbed (mg/kg), R^2 ; the coefficient of determination.

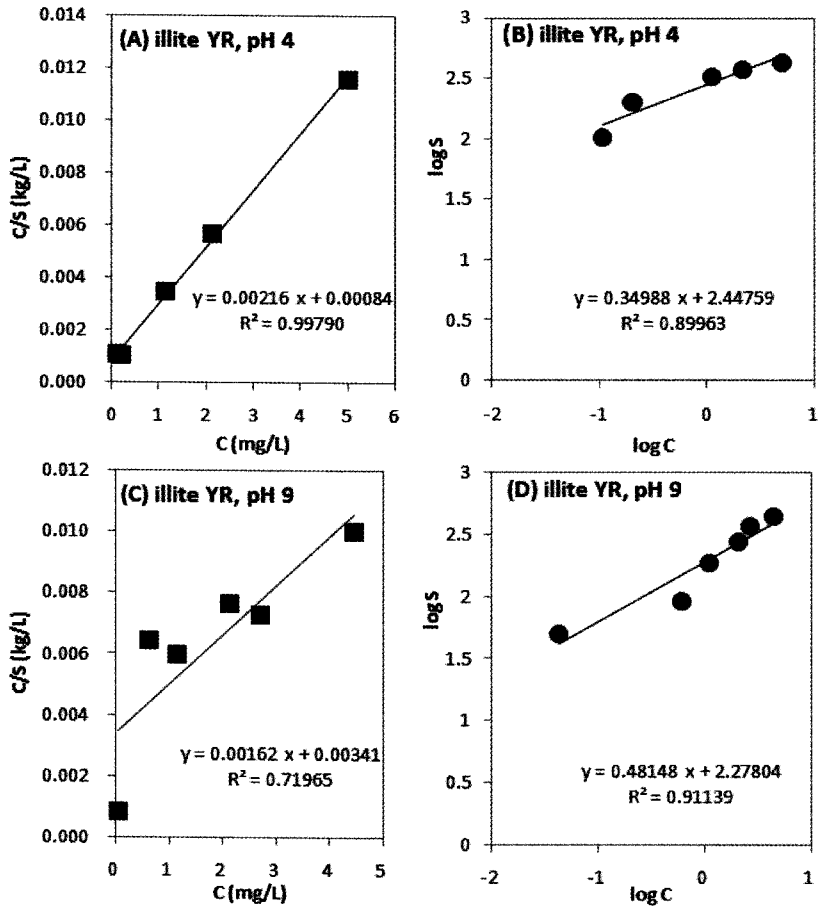


Fig. 6. Phosphate adsorption isotherms on refined yellow illite (illite mass = 1.5 g). (A) Langmuir adsorption isotherm at pH 4. (B) Freundlich adsorption isotherm at pH 4. (C) Langmuir adsorption isotherm pH 9. (D) Freundlich adsorption isotherm pH 9.

과도 이와 일치한다(Edzwald *et al.*, 1976).

정제된 노란색 일라이트의 흡착등온선은 그림 6에 나타나 있는데, 그림 6A와 6B는 pH 4인 조건에서, 그림 6C와 6D는 pH 9인 조건의 경우를 비교한 것이다. pH 4인 경우에 랑미어 흡착등온선과 프로인드리히 흡착등온선의 상관계수는 각각 0.9979와 0.8996이고, pH 9인 경우에는 0.7197과 0.9114이다. 정제된 노란색 일라이트는 pH 4에서는 흰색 일라이트와 같이 랑미어 흡착등온선에 보다 잘 부합하고, pH 9에서는 노란색 일라이트와 같이 프로인드리히 흡착등온선과 잘 일치하는 결과를 나타낸다. 즉, 이 시료는 pH에 따라 다른 흡착 양상을 나타낼 수 있다.

이번 연구에서 수행된 모든 흡착 실험에 대하여 계산한 프로인드리히 및 랑미어 흡착등온선의 상관계수, 랑미어 최대 흡착능(Cmax), 결합력(bonding strength)과 관련된 흡착계수(k), 프로인드리히 분배계수(distribution coefficient, Kf) 및 보정 상수(correction factor, n)를 계산한 결과를 표 2에 나타내었다. 랑미어 흡착등온식에 잘 부합하는 흰색 일라이트에 대하여 계산된 최대 흡착능은 pH에서 일라이트의 양이 0.2 g일 때 20,000 mg/kg으로써 최대값을 나타내고 일라이트의 양이 많아짐에 따라 점차 감소하여 일라이트의 양이 1.5 g일 때 478.5 mg/kg의 최소값을 나타낸다. 그러나 일라이트의 양이 1.5g인 경우에 흡착률이 가장 좋기 때문에 다른 값

들은 신뢰도가 떨어지는 것으로 여겨진다. 일라이트의 양이 1.5 g일 때 pH를 4에서 9까지 변화시킬 경우 최대 흡착능은 478.8~418.4 mg/kg에 해당하며, 평균값은 469.3 mg/kg이다. 카올리나이트 표준시료 KGa-1b를 이용하여 실험한 결과로부터 계산된 최대 흡착능은 101~123 mg/kg, 평균값은 119 mg/kg (조현구 외, 2006)인 것과 비교하면 일라이트의 흡착능은 카올리나이트에 비하여 최소한 4배 이상 높다고 추정할 수 있다. 이 같은 연구 결과는 카올리나이트와 일라이트의 인산염 흡착을 연구와 기존 연구 결과와도 잘 부합된다(Edzwald *et al.*, 1976). 흰색 일라이트의 최대 흡착능은 pH 증가에 따라 일반적으로 감소하는 경향을 가진다.

정제된 노란색 일라이트는 pH 4인 경우에 랑미어 흡착등온선에 잘 부합되었는데, 이 때 최대 흡착능은 463.0 mg/kg으로써, 흰색 일라이트와 비슷한 값을 가진다. 프로인드리히 흡착등온선에 잘 부합하는 노란색 일라이트의 분배계수는 일라이트 양이 1.5 g인 경우 pH 4~9 범위 내에서 194.5~164.0으로써, pH 증가에 따라 감소하는 경향을 나타낸다. 정제된 노란색 일라이트는 pH 7일 때 197.0, pH 9일 때 189.7이다.

결 론

영동 일라이트를 이용하여 인산염 흡착 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 흰색 일라이트는 일라이트 36.6%, 석영 52.3%, 사장석 3.4%, 카올리나이트 7.7%로 구성되어 있는데, 노란색 일라이트는 일라이트 55.2%, 석영 39.3%, 사장석 5.5%, 그리고 노란색 일라이트를 정제한 시료는 일라이트 78.9%, 석영 26.3%, 사장석 1.7%로 구성되어 있다.

2) 흰색 일라이트의 평균 크기는 10.8 μm , 노란색 일라이트는 11.57 μm , 정제한 노란색 일라이트는 7.88 μm 이다.

3) 인산염 용액과 반응하는 일라이트의 양이 많아짐에 따라 흡착률은 대체로 증가하는 경향을 보인다. 특히 1.5 g인 경우에 가장 높은 흡착률을 보인다.

4) pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타낸다. 흰색 일라이트에서는 그 경향이 뚜렷하지만 노란색 일라이트

는 명확하지 않다.

5) 일라이트의 함량이 많고, 입자 크기가 미세할수록 인산염의 흡착량이 증가한다. 그러나 일라이트의 함량이 적은 흰색 일라이트가 많은 인산염을 흡착하는 이유는 작은 입자 크기, 높은 층간 전하, 낮은 사면체 자리의 치환에 기인한 것으로 여겨진다.

6) 흰색 일라이트는 랑미어 흡착등온선, 노란색 일라이트는 프로인드리히 흡착등온선에 잘 부합하는 경향을 보여주고 있다.

사 사

이 논문은 (주)용궁일라이트의 연구비 지원(연구과제명; 영동 일라이트의 인산염 흡착-탈착 연구)에 의하여 수행된 연구이다. 연구비를 지원하여 준 (주)용궁일라이트 이수덕 사장님께 감사드립니다. 인산염 흡착 실험에 많은 도움을 준 경상대학교 지구환경과학과 최재호 학생과 이다정 학생, 흡착 실험 결과에 대하여 많은 토론을 하여 주신 고려대학교 현승훈 교수님께도 감사를 드립니다. 이 논문을 꼼꼼하게 읽고 아주 자세하게 지적하여 논문의 질을 높일 수 있도록 심사하여 주신 익명의 심사자에게도 감사를 드립니다.

참고문헌

- 김상배, 조성백, 김원태, 윤성대 (2005) 선택분쇄 및 공기분급에 의한 일라이트 정제기술 연구. 한국광물학회지, 18, 19-31.
- 조현구, 김은영, 정기영 (2001) 영동 일라이트 광석의 표면화학특성: 영전하점과 표면 전하밀도. 한국광물학회지, 14, 12-20.
- 조현구, 김은영 (2002) 동창 일라이트 광체의 구리 흡착 특성. 대한지질학회지, 38, 611-620.
- 조현구, Johnston, C.T. and Premachandra, G.S. (2006) 카올리나이트 KGa-1b (표준 점토)의 인산염 흡착 특성. 한국광물학회지, 19, 247-258.
- 추창오, 김수진, 정찬호, 김찬수 (1998) 일라이트, 할로이사이트에 대한 중금속 원소의 흡착 특성. 한국광물학회지, 11, 20-31.
- 추창오, 성익환 (1999) 토양 광물에 대한 중금속 원소의 흡착특성 비교연구: 일라이트, 할로이사이트, 제올라이트 및 침철석. 한국토양환경학회지, 4, 57-68.
- 황진연, 장병익, 김준식, 조원모, 안병석, 강수원 (2000) 우리나라 황토(풍화토)의 구성광물 및 화학 성분. 한국광물학회지, 13, 147-163.
- Arai, Y. and Sparks, D.L. (2001) ATR-FTIR spectro-

- scopic investigation on phosphate adsorption mechanism at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 317-326.
- Bayens, B. and Bradbury, M.H. (1997) A mechanistic description of Ni and Zn sorption on Na-montmorillonite. Part I: Titration and sorption measurement. *Jour. of Contam. Hydrology*, 27, 199-222.
- Bhatti, J.S., Comerford, N.B. and Johnston, C.T. (1998) Influence of oxalate and soil organic matter on sorption and desorption of phosphate onto a Spodic horizon. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 62, 1089-1095.
- Boyd, S.A., Sheng, G., Teppen, B.J. and Johnston, C.F. (2001) Mechanisms for the adsorption of substituted nitrobenzenes by smectite clays. *Environ. Sci. Technol.*, 35, 4227-4234.
- Brady, N.C. and Weil, R.R. (2004) Soil Phosphorous, Potassium, and Micronutrients. In: *Elements of the Nature and Properties of Soils (2nd Ed.)*. Prentice Hall, 422-471.
- Celi, L., De Luca, G. and Barberis, E. (2003) Effects of interaction of organic P with ferrihydrite and kaolinite-iron oxide systems on iron release. *Soil Science*, 168, 479-488.
- Chen, Y.-S. R., Butler, J.N. and Stumm, W. (1973) Adsorption of phosphate on alumina and kaolinite from dilute aqueous solutions. *J. Colloid Interf. Sci.*, 43, 421-436.
- Cho, H.G. (2000) Adsorption of Cu, Zn, Fe, Cd and Pb onto the illite from the Dongchang mine, Korea. *Neues Jahrbuch fur Mineralogie, Monatshefte*, 2000, 34-48.
- Drever, J.I. (1997) *The Geochemistry of Natural Waters: Surface and Groundwater Environments (3rd ed.)*, Prentice Hall, 436p.
- Du, Q., Sun, Z., Forsling, W. and Tang, H. (1997) Adsorption of copper at aqueous illite surfaces. *Jour. Colloid. & Interf. Sci.*, 187, 232-242.
- Eaton, A.D., Clesceri, L.S., Rice, E.W. and Greenberg, A.E. (Eds) (2005) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (21st Ed.)*. 4-159.
- Edzwald, J.K., Toensing, D.C. and Leung, M.C. (1976) Phosphate adsorption reactions with clay minerals. *Environ. Sci. Tech.*, 10, 485-490.
- Fontes, M.P.F. and Weed, S.B. (1996) Phosphate adsorption by clays from Brazilian Oxisols: relationships with specific area and mineralogy. *Geoderma*, 72, 37-51.
- Goldberg, S. and Sposito, G. (1985) On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 16, 806-821.
- Ikhsan, J., Johnson, B.B. and Wells, J.D. (1999) A comparative study of the adsorption of transition metals on kaolinite. *Jour. Colloid. Interf. Sci.*, 217, 403-410.
- Ioannou, A., Dimirkou, A. and Theodoropoulou, E. (1996) Phosphate sorption by hematite and kaolinite-hematite (k-h) system as described by isotherms. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 27, 1925-1947.
- Ioannou, A., Dimirkou, A. and Papadopoulos, P. (1998) Phosphate sorption by goethite and kaolinite-goethite system as described by isotherms. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 29, 2175-2190.
- Liu, M., Hou, L., Xu, S., Ou, D., Yang, Y., Zhang, B. and Liu, Q. (2002) Adsorption of phosphate on tidal flat surface sediments from the Yangtze Estuary. *Environ. Geol.*, 42, 657-665.
- Pissarides, A., Stewart, J.W. and Rennie, D.A. (1968) Influence of cation saturation on phosphorous adsorption by selected clay minerals. *Can. J. Soil Sci.*, 48, 151-157.
- Poinssot, C., Baeyens, B. and Bradbury, M.H. (1999) Experimental and modelling studies of cesium sorption on illite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 3217-3227.
- Sei, J., Jumas, J.C., Olivier-Fourcade, J., Quiquampoix, H. and Staunton, S. (2002) Role of iron oxides in the phosphate adsorption properties of kaolinites from the Ivory coast. *Clays Clay Miner.*, 50, 217-222.
- Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. Academic Press, 352p.
- Sui, Y. and Thompson, M.L. (2000) Phosphorus sorption, desorption, and buffering capacity in a Biosolids-Amended Mollisol. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64, 164-169.
- Taylor, J.C. (1991) Computer program for standardless quantitative analysis of minerals using the full powder diffraction profile. *Powder Diffraction*, 6, 2-9.
- Zhou, M. and Li, Y. (2001) Phosphorus-sorption characteristics of calcareous soils and limestone from the Southern Everglades and adjacent farmlands. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 65, 1404-1412.

2007년 11월 29일 원고접수, 2007년 12월 20일 게재승인.