

## 카올리나이트 KGa-2 (표준 점토)의 인산염 흡착-탈착 특성

### Phosphate Adsorption-Desorption of Kaolinite KGa-2 (Source Clay)

조 현 구(Hyen Goo Cho)<sup>1,\*</sup> · 최 재 호(Jae Ho Choi)<sup>1</sup> · 문 동 혁(Dong Hyuk Moon)<sup>1</sup> ·  
김 순 오(Soo-Oh Kim)<sup>1</sup> · 도 진 영(Jin Young Do)<sup>2</sup>

<sup>1</sup>경상대학교 지구환경과학과 및 기초과학연구소

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

<sup>2</sup>경주대학교 문화재학부

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

**요약 :** 카올리나이트 KGa-2 (표준 점토)의 인산염 흡착-탈착 특성을 규명하기 위하여 배치(batch) 흡착 실험을 실시하였으며, 흡착 상태를 알아보기 위하여 ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) 분광분석을 실시하였다. 인의 함량은 UV-VIS-IR 분광분석기를 사용하여 측정하였으며, 이 때 파장은 820 nm를 이용하였다. pH 4에서 pH 9 범위 내에서 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착량은 pH가 증가하면 대체적으로 증가하는 경향을 나타내지만, 인산염 농도에 따라 매우 다른 형태를 보여준다. 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착 특성은 랑미어 흡착등온선, 템킨 흡착등온선, 프로인드리히 흡착등온선 순으로 잘 부합하며, 랑미어 최대 흡착능은 204.1~256.5 mg/kg, 평균값은 232.5 mg/kg으로서, 카올리나이트 KGa-1b에 비하여 높은 인산염 흡착능을 가진다. 카올리나이트에 흡착된 대부분의 인산염이 탈착되기보다, 광물 내에 고착되는 경향을 나타내지만 이에 대해서는 후속적인 실험이 필요한 것으로 판단된다. ATR~FTIR 스펙트럼에서 카올리나이트에 의한 흡수 피크의 위치가 인 피크와 거의 중첩되고, 카올리나이트에 의한 흡수 피크의 강도가 인 피크에 비하여 월등히 크기 때문에 카올리나이트에 흡착된 인에 의한 피크를 카올리나이트 자체에 의한 피크로부터 분리하는 것이 거의 불가능하였다.

**주요어 :** 카올리나이트 KGa-2, 인산염 흡착-탈착, batch 흡착 실험, 랑미어 흡착등온선, ATR-FTIR 분광분석

**ABSTRACT :** The characteristics of phosphate adsorption-desorption on kaolinite was studied by batch adsorption experiments and detailed adsorbed state of phosphate on kaolinite surface was investigated using ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) spectroscopy. The phosphorous contents were measured using UV-VIS-IR spectrophotometer with 820 nm wavelength. The adsorbed P was generally increased with increasing pH value in the range of pH 4 to pH 9, however it is not distinct. Moreover the adsorbed P was significantly changed with different initial phosphate concentration. The adsorption isotherms were well fitted with the Langmuir equation, Temkin equation, and Freundlich equation in descending order. The maximum Langmuir adsorption capacity of kaolinite KGa-2 is 232.5 (204.1~256.5) mg/kg and has very higher value than that of kaolinite KGa-1b. Most of adsorbed phosphate on kaolinite were not easily desorbed to aqueous

\*교신저자: hgcho@gsnu.ac.kr

solution, but might fixed on kaolinite surface. However it needs further research about the exact desorption experiment. It was impossible to recognize phosphorous adsorption bands on kaolinite in ATR-FTIR spectrum from kaolinite bands themselves, because the absorption peaks of phosphorous have very similar positions with those of kaolinite, and the intensities of the former were very weak in comparison with those of the latter.

**Key words :** kaolinite KGa-2, phosphate adsorption-desorption, batch adsorption experiment, Langmuir adsorption isotherm, ATR-FTIR spectroscopy

## 서 론

토양수나 지하수 내에 존재하는 인은 농업과 환경적인 관점에서 매우 중요하다. 만일 토양 내에 가용한 인의 함량이 부족할 경우, 토양의 퇴화(degradation)를 일으켜 작물의 생장이 심각하게 억제되는 반면, 토양 내에 수용 가능한 용량 이상으로 인이 유입되면 이것은 지표수 또는 지하수를 통하여 유출된다. 인을 포함한 지표수나 지하수가 호소나 강 또는 바다로 과다하게 유입되면 조류(algae)의 과대증식을 초래하여 부영양화(eutrophication)를 일으켜, 녹조나 적조 등 심각한 환경오염을 발생시켜 수중 생물의 멸종을 초래하여 종래에는 생태계 파괴를 야기하게 된다(Rao and Prasad, 1997; Liu and Liptak, 2000).

카올리나이트를 비롯한 토양광물과 토양 내에 존재하는 인 사이에는 흡착-탈착 반응이 일어나며, 식물의 가용 인은 주로 이 반응에 의하여 결정된다(Al-Kanani and MacKenzie, 1991). 이러한 흡착-탈착 반응 정도는 광물의 종류, 표면적, 온도 및 pH 등 많은 요인에 의하여 영향을 받는다. 인을 포함하는 물질이 인의 농도가 낮은 토양 내에 유입되었을 경우, 용해 가능한 인산염은 시간이 지남에 따라 토양광물에 의하여 흡착되어 점점 덜 용해성으로 바뀐다. 농학적인 관점에서 볼 때 이것은 중요한데, 그 이유는 토양에 의하여 강하게 흡착된 인산염은 식물에 의하여 이용되기 힘들기 때문이다. 환경적인 관점에서 볼 때, 토양에 의한 강력한 인산염의 흡수는 지표수나 지하수에 의하여 인산염이 유실되는 것을 막아준다. 그러므로 인산염의 흡착 및 탈착 반응과 토양의 인산염 완충 능력(P-buffering capacity)는 농학적인 관점뿐만 아니라 환경적인 관점에서 매우 중요한 역할을 한다(Holford *et al.*, 1997; Sui and Thompson, 2000; Zhou and Li, 2001).

인산염 탈착은 토양 내에 존재하는 인이 생물

체에 의하여 이용되는 양을 정하는 기본적인 반응이다. 무기 인의 해리는 용액으로부터 인의 제거에 의해 발생한 비평형, 인산염의 리간드 교환 반응 또는 인산염을 포함하는 화합물의 해리에 의하여 발생된다(Sato and Comerford, 2006). 탈착은 토양 용액 내 인의 농도를 조절하는 중요한 인자이므로 이것을 정량화하는 것이 필요하다. 이를 정량화하는 방법으로 희석법(dilution), 연속 추출법(sequential extraction) 또는 음이온 수지 추출법(anion exchange resin extraction) 등이 주로 사용되고 있다.

토양 내에 존재하는 광물에 의한 인산염의 흡착은 지질학적 및 환경적인 관점에서 매우 광범위하게 연구되고 있다. 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 토양점토 광물에 의한 인산염 흡착이 많이 알려져 있다(Bhatti *et al.*, 1998; Ioannou *et al.*, 1998; Sei *et al.*, 2002; Celi *et al.*, 2003). 그러나 Al-OH 또는 Fe-OH 기능기에 의한 인산염 흡착 메커니즘은 아직 논쟁거리로 남아있다. 즉 표면 OH<sup>-</sup>을 포함하는 이온 교환 반응에 의하여 이핵성 내부권 복합체(binuclear complex)를 형성하거나 산성 조건 하에서 내부권 복합체를 형성한다는 주장(Goldberg and Sposito, 1985; Fontes and Weed, 1996)과 알루미늄 함유 물질(Al-bearing material)의 용해와 인산 함유 물질의 형성을 수반하는 침전이라는 주장(Lookman *et al.*, 1997)이 공존하고 있다.

인산염이 광물 표면에 흡착된 상태를 규명하기 위하여 각종 분광분석법이 적용되고 있다. 특히 ATR-FTIR 분광분석법은 광물표면과 인산염 사이의 반응을 in-situ 상태에서 측정할 수 있기 때문에 많이 시도되고 있다(Peak *et al.*, 1999; Arai and Sparks, 2001; Goldberg and Johnston, 2001;

Gong, 2001; Luengo *et al.*, 2006).

카올리나이트를 이용한 인산염 흡착 연구도 몇몇 학자에 의하여 수행되었지만(Muljadi *et al.*, 1966; Pissarides *et al.*, 1968; Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1998), 그 물리적-화학적 특성이 완전하게 파악된 표준점토(source clay)를 이용한 연구는 매우 드물다(Celi *et al.*, 2003; 조현구 등, 2006). 카올리나이트를 이용한 탈착 연구는 흡착 연구에 비하여 매우 적은 연구자들에 의하여 수행된 바 있다(Kafkafi *et al.*, 1967; Al-Kanani and MacKenzie, 1991). ATR-FTIR을 이용한 카올리나이트의 인산염 흡착 연구는 거의 수행된 바 없다.

이번 연구에서는 표준점토의 하나로서 광물학적 특성이 잘 규명된 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착-탈착 특성을 배치 실험을 통하여 규명하였으며, pH 변화가 흡착-탈착에 어떠한 영향을 미치는 지도 자세하게 관찰하였다. 흡착 실험 결과를 이미 알려진 여러 종류의 흡착등온선에 투시하여 가장 잘 부합하는 모델이 무엇인가에 대해서도 고찰하였다. 인산염이 카올리나이트에 어떤 상태로 흡착되어 있는가를 규명하기 위하여 ATR-FTIR 연구를 시도하였다.

## 시료 및 연구 방법

### 표준 점토 카올리나이트 KGa-2

이번 연구에서는 미국 점토광물학회(Clay Minerals Society)에서 관리하는 표준 점토(Source Clay) KGa-2 카올리나이트를 사용하였다. 이 시료는 미국 조지아주 Warren County에서 생산된 것으로서, KGa-1b에 비하여 결함(defect)이 많고 결정도가 많이 떨어지는 카올리나이트이다. X선 회절분석 결과에 의하면 카올리나이트가 96% 이상 함유되어 있고, 불순물로 anatase, crandallite 및 운모/일라이트가 매우 소량 포함되어 있다(Chiperia and Bish, 2001). 양이온교환능(CEC)은 3.7 meq/100 g이고, 사면체 자리에서 Si를 치환하는 Al은 단위포당 0.16, 팔면체 자리에서 Al을 치환하는 Fe와 Ti는 각각 0.13과 0.07이다(Borden and Giese, 2001; Mermut and Cano, 2001).

이번 연구에 사용된 카올리나이트 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 단색화장기(graphite monochromator)를 부착하여 단색화된 파장( $\text{CuK}\alpha=1.5406 \text{ \AA}$ )을 사용하였다. 분석 조건은 40 kV/35 mA,  $3\sim 90^\circ$   $2\theta$  구간에서 주사 간격  $0.02^\circ$ , 주사 시간 5초로 설정하여 스텝-스캔 방식으로 회절값을 기록하였으며, 슬릿은 1.0-1.0-0.1°를 이용하였다. 광물조성은 Siroquant v.3.0 프로그램(Taylor, 1991)을 이용하여 광물조성을 결정하였다.

### 인산염 흡착-탈착 실험

인산염 흡착 실험과 관련한 실험 조건은 카올리나이트 KG-1b를 이용하여 실험한 결과(조현구 등, 2006)를 참고로 하여 결정하였다. 흡착 실험에 사용된 인산염 용액은  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  시약을 이용하여 0.5 mM 원액(stock solution)을 만든 후, 0.1 M KCl 배경 전해질을 이용하여 0.025, 0.05, 0.10, 0.15, 0.20, 0.25, 0.40 및 0.45 mM 용액으로 묽힌 후 카올리나이트와 반응시켰다. 카올리나이트와 반응시키기 전 용액의 pH를 일정하게 유지하기 위하여 1 N NaOH 또는 HCl을 첨가하였다. 25 mL 원심분리기 튜브에 1g의 카올리나이트를 담은 후 25 mL의 인산염용액을 첨가한 후, 교반기를 이용하여 하루 동안 반응시켰다. 원심분리기를 이용하여 7,000 rpm에서 20분 동안 원심분리한 후 상층액을 0.45  $\mu\text{m}$  필터(membrane filter)를 이용하여 거른 후 pH를 재측정하고, 인 함량을 분석하였다. 반응 후 재측정한 pH는 반응 전과 일치하는 경우는 거의 없었다. 모든 실험은 상온 상태에서 진행하였다. 실험에 사용된 모든 용기는 인이 없는 세제 Contrad 70을 사용하여 세척한 후 사용하여, 인 오염을 방지하였다.

흡착물질과 용매 사이의 흡착 반응 시 이용되는 일반적인 교반기(shaker)를 사용할 경우, 대부분의 점토광물들은 높은 비중에 의하여 용액의 바닥으로 침전되어 반응이 완전하게 일어나기 힘든 경향을 가지고 있다. 이런 단점을 해결하기 위하여 이번 연구에서는 수직으로 회전이 가능한

회전식 교반기(rotating shaker)를 활용하여, 카올리나이트와 인산염 사이의 반응을 연구하였다. 양이온이나 음이온이 광물에 흡착되는 정도는 pH에 따라서 달라질 수 있기 때문에 pH를 4.0, 4.8, 5.0, 7.0 그리고 9.0으로 변경하여 흡착 실험을 실시하였다. 흡착 실험은 재현성을 입증하기 위하여 모두 같은 조건에서 3회 반복하여 그 평균값을 사용하였다.

탈착 실험은 흡착 실험에 의하여 원심분리와 상층액 분리가 끝난 후, 시료가 들어있는 원심분리기 튜브의 무게를 측정하고 후 0.1 M KCl 용액을 튜브에 첨가하여 전체 부피가 25 mL이 되도록 한 후, 교반기를 이용하여 하루 동안 반응시킨 다음, 원심분리와 필터링을 거친 후 거른 후 pH를 측정하고, 인 함량을 분석하여 실시하였다. 24시간 후와 8달 후 실시한 탈착 실험의 결과 그 차이가 그렇게 크지 않다는 기존 연구 결과가 있기 때문에(Kafkafi *et al.*, 1967, 1970) 하루 동안 탈착 시험을 하여도 반응이 거의 완결될 수 있다는 가정 하에서 탈착 실험을 실시하였다.

상층액 내 인 함량 분석은 퍼듀대학교 농학과에 있는 Perkim-Elmer Spectrometer Lambda 19 UV/VIS/NIR 분광분석기와 경상대학교 지구환경과학과에 있는 BIOCHROM Libra S22 UV/VIS 분광분석기(spectrophotometer)를 이용하였으며, 820 nm 파장을 사용하였다. 발색용액은 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 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.

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.

## 분광분석

ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) 분광분석법은 카올리나이트와 인산염 사이의 반응을 *in situ* 상태에서 측정할 수 있는 좋은 연구 방법이다. 1.0 mM, 10.0 mM, 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액을 만들어 인의 피크를 구한 후, 카올리나이트에 흡착된 인 피크를 구하고자 하였다. 카올리나이트 분말 2 mg을 증류수

1 ml에 분산시킨 후 ATR 셀(cell)에 균질하게 로딩(loading)한 후 하루 동안 건조시킨 후 사용하였다. 각 농도의 인산염용액과 반응시키면서 더 이상 반응이 일어나지 않을 때까지 실험을 계속하였다. pH 4.8과 9.0 조건에서 실험하여 그 결과를 비교하였다.

분광분석은 퍼듀대학교 농학과에 있는 액체 질소로 냉각되는 MCT detector가 달려있는 Perkim-Elmer 2000 GX 분광분석기를 사용하였다. 4,000 ~ 700 cm<sup>-1</sup> 영역에서 분석하였으며, 광학적 분해능은 2 cm<sup>-1</sup>이고, 매 실험 당 64번의 스캔을 실시하여 평균한 값으로 표시하였다.

## 결과 및 고찰

### 광물 조성과 입도

이번 연구에 사용된 카올리나이트 KGa-2는 카올리나이트 함량이 95.7%이고, 아나타제(anatase)는 3.7%, 석영 0.6%로 구성되어 있는데, 이 같은 결과는 기존에 연구된 결과와 거의 일치한다. 카올리나이트 KGa-2의 평균(mean) 입자 크기는 12.11 μm이고, 중앙값(median)은 7.65 μm이며, 입도 분포에서 10%에 해당하는 크기(d10)는 2.40 μm, 90%에 해당하는 크기(d90)는 32.29 μm이다.

### pH에 따른 흡착량 변화

인산염 용액 25 mL과 반응하는 카올리나이트의 양은 1.0 g, 배경전해질 농도는 0.1 M로 고정시킨 상태에서, 용액의 pH를 4.0, 4.8, 5.0, 7.0 및 9.0으로 변화시키면서 흡착실험을 실시하였으며, 그 결과를 그림 1에 제시하였다. 이번 실험의 결과 모든 조건에서 흡착률은 55% 이상을 나타내어 대체로 실험이 잘 진행되었음을 짐작할 수 있다. 인산염 흡착을 연구한 대부분의 경우, pH가 증가하면 흡착량이 감소한다고 보고하고 있다(Chen *et al.*, 1973; Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1998; Arai and Sparks, 2001). 그러나 이번 실험 결과는 그림 1에서 볼 수 있는 바와 같이 pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량 역시 증가하는 경향을 나타내고 있지만, 명확하지는 못하며, 인산염 농도에 따라 매우 다른 형태를 보여준다.

용액의 pH가 4.0에서 4.8로 증가할 경우 흡착

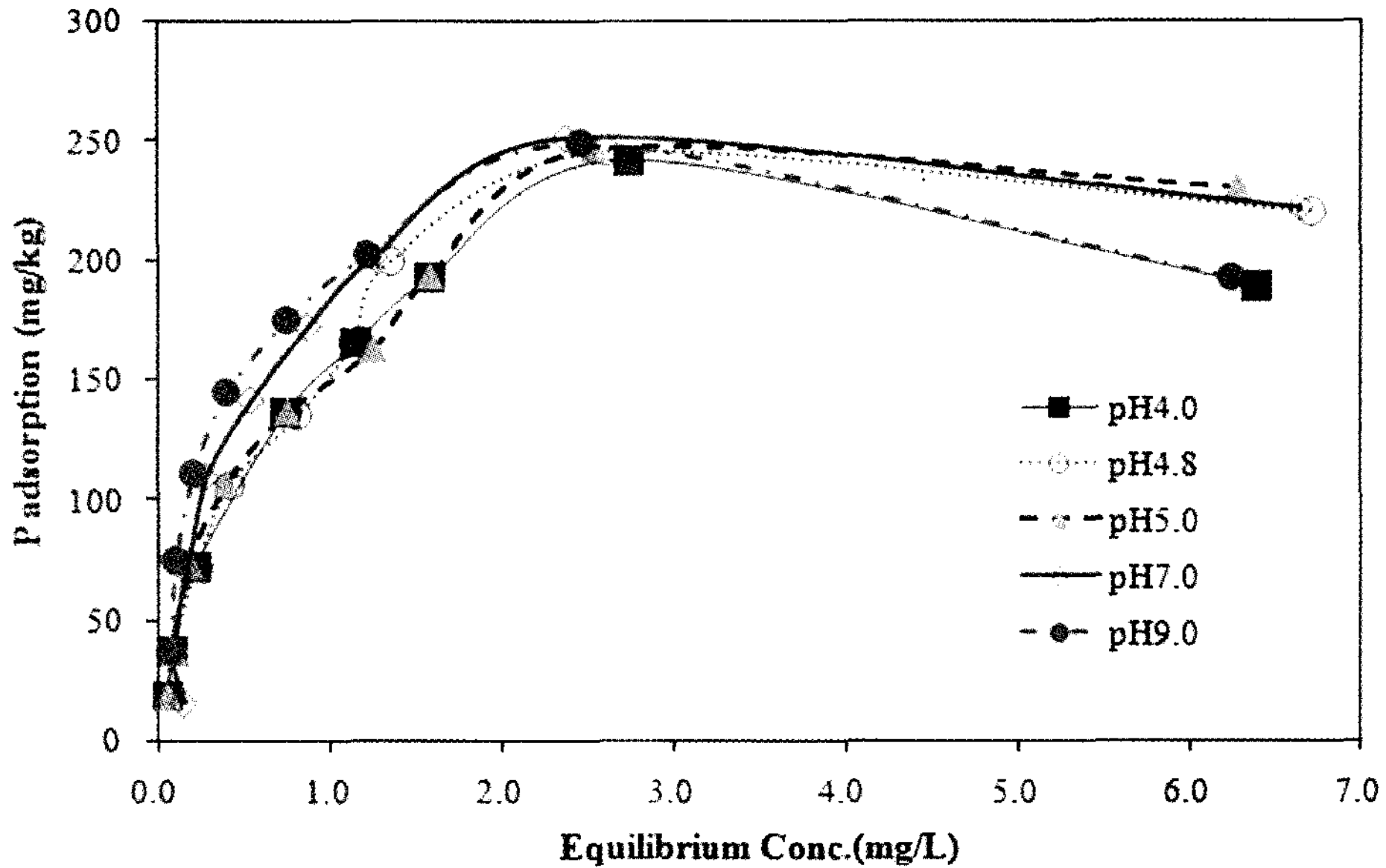


Fig. 1. Effect of pH on phosphate adsorption.

량은 대체로 증가하지만, 인산염 농도가 낮은 경우에는 아무런 변화가 없고, 인산염 농도가 높은 경우에 증가폭이 커지는 경향을 보인다. 그러나 인산염 농도가 중간 정도인 경우에는 pH가 증가하면 인산염 흡착이 감소하는 양상을 나타낸다. 용액의 pH가 4.8에서 5.0으로 증가할 경우 흡착량은 감소하지만, 인산염 농도가 낮은 경우에는 큰 변화가 없고, 인산염 농도가 중간 정도인 경우에는 감소하는 양이 매우 크고, 인산염 농도가 높은 경우에 오히려 약간 증가하는 양상을 보인다.

용액의 pH가 5.0에서 7.0으로 증가할 경우 흡착량은 다시 증가하며, 이 역시 인산염 농도가 낮은 경우에는 큰 변화가 없고, 인산염 농도가 중간 정도인 경우에는 증가하는 양이 매우 크고, 인산염 농도가 높은 경우에 오히려 약간 감소하는 형태를 나타낸다. 용액의 pH가 7.0에서 9.0으로 증가할 경우에는 pH가 5.0에서 7.0으로 증가할 경우와 비슷한 양상을 보인다. 즉, 흡착량은 약간 증가하지만 인산염 농도가 낮은 경우에는 큰 변화가 없고, 인산염 농도가 중간 정도인 경우에는 증가하는 양이 매우 크고, 인산염 농도가 높은 경우에는 오히려 약간 감소하는 양상을 보여준다. 모든 흡착 실험에서 초기 인산염 용액의 농도가 0.40 mM 이상으로 높을 경우에는 카올리나이트에 흡착되는 인산염의 양이 pH에 상관없

이 감소한다.

거의 비슷한 조건에서 실험한 카올리나이트 KGa-1b는 pH가 증가하면 대체적으로 인산염의 흡착량은 감소하는 경향을 나타내지만, 명확하지는 못하였다. 또한 인산염 용액의 농도가 낮거나 높은 경우에는 이런 경향이 뚜렷하지만, 중간 정도의 농도에서는 뚜렷한 차이를 나타내지 못하였다. 카올리나이트 KGa-1b와 KGa-2를 이용하여 인산염 흡착 실험한 결과로부터 pH 변화에 따라 카올리나이트의 흡착은 명확한 경향을 가지지 못한다고 추정할 수 있다. 기존 연구자들과 상이한 결과가 생긴 이유는 여러 가지가 있겠지만, 사용한 시료의 순수성 차이, 실험에 사용한 인산염 용액의 농도 차이 등에 기인한 것이라고 생각된다.

#### 흡착등온선

광물이나 토양 표면에 흡착된 이온의 양과 평형 상태에 도달한 용액 내 이온의 양을 나타내기 위하여 다양한 종류의 흡착등온선(adsorption isotherm)이 이용되고 있다. 인산염 이온 흡착의 경우, 프로인드리히(Freundlich) 흡착등온선, 랑미어(Langmuir) 흡착등온선 또는 템킨(Temkin) 흡착등온선에 의하여 설명되고 있다(Pissarides *et al.*, 1968; Chen *et al.*, 1973; Ioannou *et al.*, 1998;



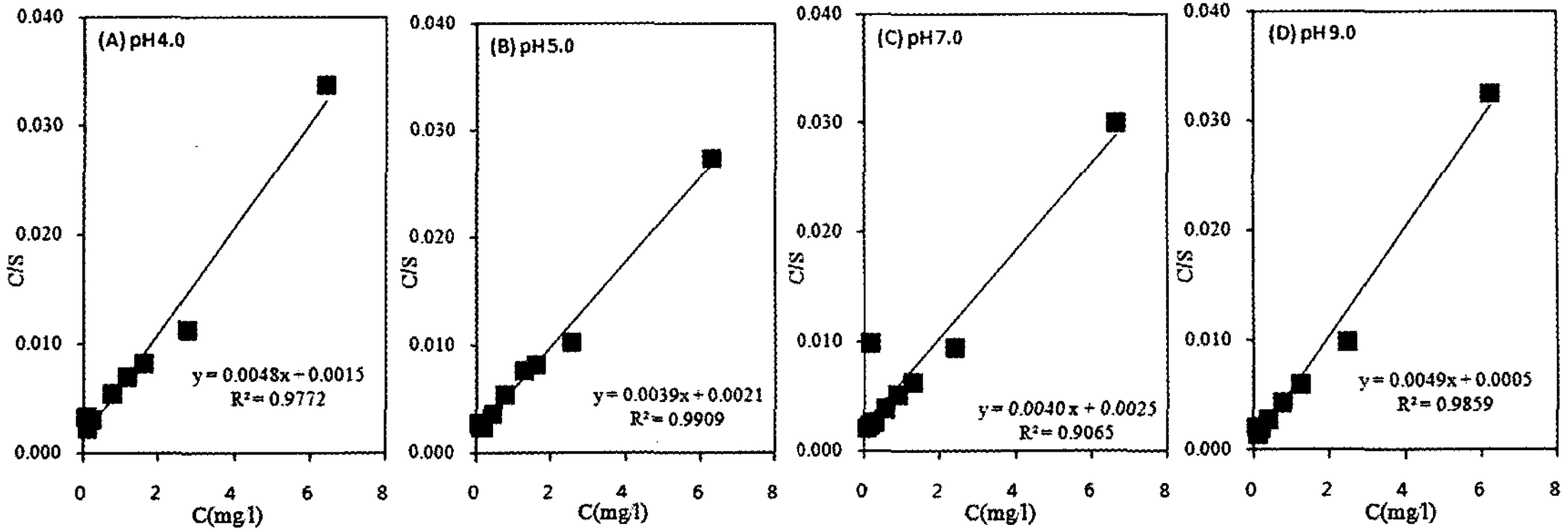


Fig. 2. Langmuir isotherms for P adsorption on kaolinite KGa-2 at different pH values. (A) pH 4.0 (B) pH 5.0 (C) pH 7.0 (D) pH 9.0.

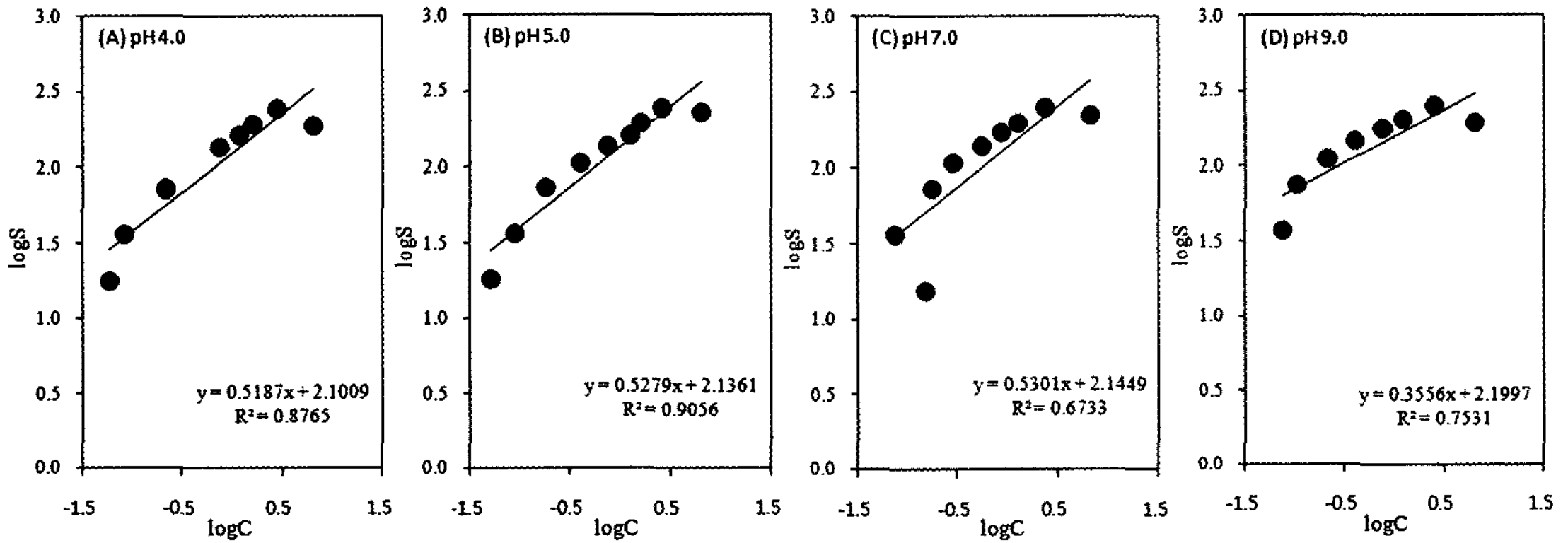


Fig. 3. Freundlich isotherms for P adsorption on kaolinite KGa-2 at different pH values. (A) pH 4.0 (B) pH 5.0 (C) pH 7.0 (D) pH 9.0.

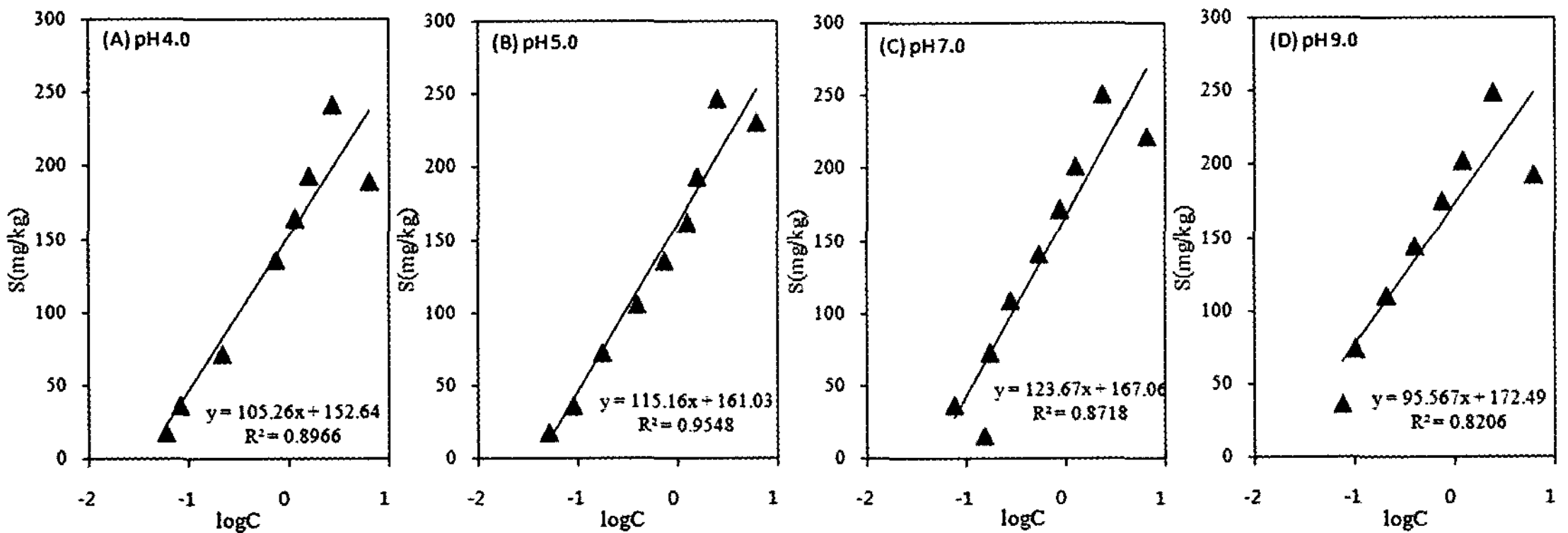


Fig. 4. Temkin isotherms for P adsorption on kaolinite KGa-2 at different pH values. (A) pH 4.0 (B) pH 5.0 (C) pH 7.0 (D) pH 9.0.

Zhou and Li, 2001).

프로인드리히 흡착등온식은 다음과 같이 표현된다(Sparks, 2003).

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

S; 흡착된 용질의 양(mg/kg)

C; 용액의 농도(mg/L)

**Table 1.** The coefficient of correlation ( $R^2$ ), indicating goodness of fit to Langmuir, Freundlich, and Temkin equations for kaolinite KGa-2

| pH  | Langmuir | Freundlich | Temkin |
|-----|----------|------------|--------|
| 4.0 | 0.9772   | 0.8765     | 0.8966 |
| 4.8 | 0.9886   | 0.8952     | 0.9287 |
| 5.0 | 0.9909   | 0.9056     | 0.9548 |
| 7.0 | 0.9065   | 0.6733     | 0.8718 |
| 9.0 | 0.9859   | 0.7531     | 0.8206 |

Kd; 분배계수(distribution coefficient)  
n; 보정 상수(correction factor)

랑미어 흡착등온식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$C/S = 1/(kS_m) + C/S_m$$

k; 결합력(bonding strength)과 관련된 흡착계수

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

한편 템킨 흡착등온선은 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$S = a + b \ln C$$

$$a = (RTS_m/B) \ln A,$$

$$b = RTS_m/B,$$

R = 기체 상수,

T = 절대온도(K)

$$A = e^{a/b}$$

B = 상수(constant)

카올리나이트 KGa-2를 이용한 인산염 흡착 실험 결과를 랑미어 흡착등온선, 프로인드리히 흡착등온선 및 템킨 흡착등온선으로 표시한 결과는 그림 2, 3 4에 각각 나타나 있다. 표 1은 각 흡착등온선에서 실험값과 이론값 사이의 일치 정도를 나타내는 상관계수(coefficient of correlation,  $R^2$ )를 계산한 결과이다. 그림 2~4와 표 1에서 보는 바와 같이 랑미어 흡착등온선의 상관계수는 0.9772에서 0.9909이며 pH가 4.0에서 5.0까지 증가할 경우 상관계수 값이 같이 증가하지만, pH가

더 이상 올라가면 상관계수 값은 오히려 감소하는 경향을 나타낸다. 프로인드리히 흡착등온선의 상관계수는 0.7531에서 0.9056이며, pH 변화에 따른 상관계수의 변화는 랑미어 흡착등온선과 거의 유사하게 pH가 4.0에서 5.0까지 증가하면 상관계수가 증가하며, 더 이상 올라갈 경우에는 상관계수가 감소한다. 템킨 흡착등온선의 상관계수는 0.8206에서 0.9548이며, pH 변화에 따른 상관계수의 변화는 랑미어 흡착등온선이나 프로인드리히 흡착등온선과 거의 같다. 표 1에서 보는 바와 같이 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착 특성은 랑미어 흡착등온선에 가장 잘 부합하는 경향을 나타내며, 그 다음으로 템킨 흡착등온선과 일치하며, 프로인드리히 흡착등온선과는 잘 부합하지 않는 특성을 나타낸다. 이와 같은 결과는 카올리나이트를 이용하여 수행된 기존 연구 결과와도 대체로 일치하고 있다(Pissarides *et al.*, 1968; Chen *et al.*, 1973; Ioannou *et al.*, 1998; 조현구 등, 2006).

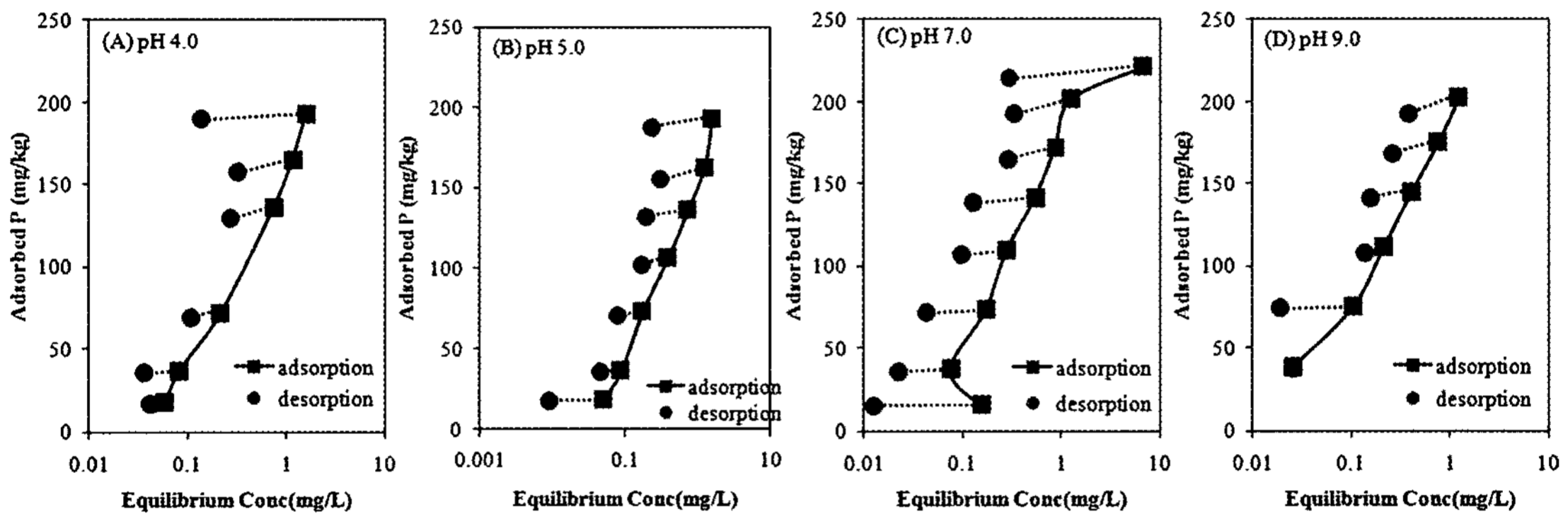
이번 연구에서 수행된 모든 흡착 실험에 대하여 계산한 랑미어 최대 흡착능( $C_{max}$ ), 결합력(bonding strength)과 관련된 흡착계수(k), 프로인드리히 분배계수(distribution coefficient, Kf)와 보정 상수(correction factor, n), 템킨 흡착등온선에서의 a와 b를 계산한 결과를 표 2에 나타내었다. 랑미어 최대 흡착능은 204.1~256.5 mg/kg, 평균값은 232.5 mg/kg이다. 카올리나이트 표준시료 KGa-1b를 이용하여 실험한 결과로부터 계산된 최대 흡착능은 101~123 mg/kg, 평균값은 119 mg/kg (조현구 외, 2006)인 것과 비교하면 카올리나이트 표준시료 KGa-2의 인산염 흡착능은 카올리나이트 KGa-1b에 비하여 최소한 2배 이상 높다고 추정할 수 있다.

카올리나이트 KGa-2의 랑미어 최대 흡착능은 pH 4에서 5까지 증가하면 같이 증가하여 pH 5에

**Table 2.** The values of the slopes and intercepts of Langmuir, Freundlich, and Temkin isotherms for kaolinite KGa-2

| pH  | Smax (mg/kg) | k (L/mg) | n      | Kf    | Temkin a (mg/kg) | Temkin b |
|-----|--------------|----------|--------|-------|------------------|----------|
| 4.0 | 208.3        | 3.2000   | 0.5187 | 126.2 | 152.64           | 105.26   |
| 4.8 | 243.9        | 2.0500   | 0.5335 | 134.6 | 158.65           | 114.24   |
| 5.0 | 256.4        | 1.8570   | 0.6134 | 136.8 | 161.03           | 115.16   |
| 7.0 | 250.0        | 1.6000   | 0.5403 | 139.6 | 167.06           | 123.67   |
| 9.0 | 204.1        | 9.8000   | 0.2731 | 158.3 | 172.49           | 95.57    |

\*Smax; maximum Langmuir adsorption capacity, k; affinity constant related to the binding strength, n; correction factor, Kf; distribution coefficient



**Fig. 5.** Adsorption and desorption of phosphate on kaolinite KGa-2 at different pH values. (A) pH 4.0 (B) pH 5.0 (C) pH 7.0 (D) pH 9.0.

서 최대값인 256.4 mg/kg을 가진다. 그러나 pH가 5 이상으로 높아지면 최대 흡착능은 감소하여 pH 9.0에서 최소값인 204.1에 도달한다. pH 변화에 따른 최대 흡착능의 변화 양상은 기존 연구자들의 연구 결과와도 일치하는 경향을 보인다 (Pissarides *et al.*, 1968; Edzwald *et al.*, 1976; Ioannou *et al.*, 1998; 조현구 등, 2006). 카올리나이트 KGa-2의 템킨 상수 a와 b는 pH가 증가하면 대체로 커지는 경향을 가지는데 이와 같은 연구 결과도 기존 연구 결과와 잘 부합한다(Ioannou *et al.*, 1998).

**탈착**

인산염 탈착 실험은 희석법, 연속추출법 또는 음이온 수지 추출법 등에 의하여 수행되는데 (Bhatti and Comerford, 2002), 이번 연구에서는 연속추출법에 따라 pH를 4에서 9까지 변화시키면서 탈착 실험을 하였으며 그 결과가 그림 5에

나타나 있다.

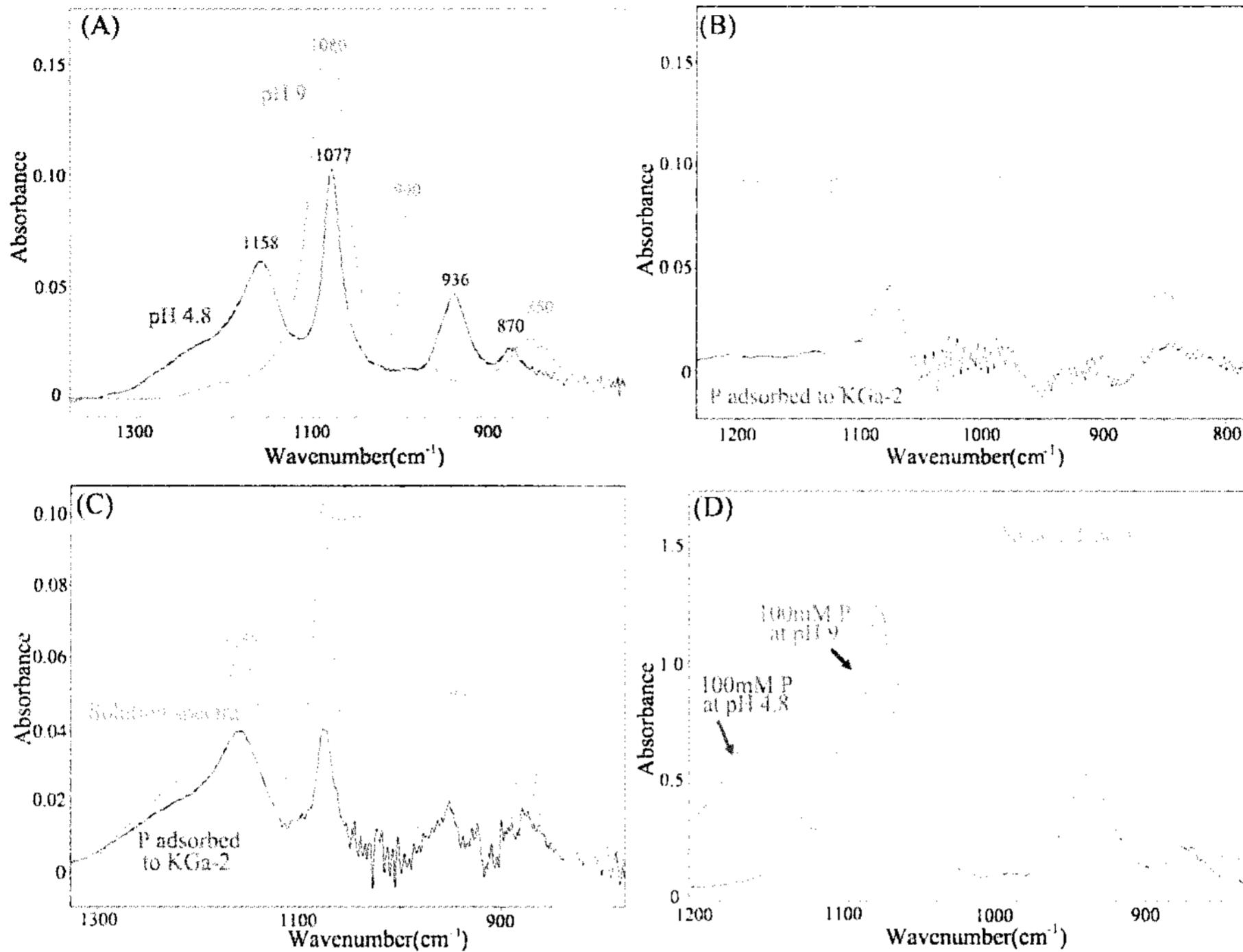
그림 5에서 보는 바와 같이 카올리나이트에 흡착된 대부분의 인산염이 탈착되는 것이 아니고, 광물 내에 고착(fix)되는 경향을 나타낸다. 흡착된 인산염이 탈착 반응에 의하여 용액 중으로 다시 해리되는 비율은 5% 이하로 매우 작으며, pH가 증가하면 그 비율도 대체적으로 감소하는 경향을 나타낸다.

본 연구에서는 24시간 탈착 반응을 1회만 실시하였기 때문에 이번 실험 결과만으로 카올리나이트의 탈착 반응을 완전하게 설명하기는 힘들므로, 추후 연속적인 탈착 반응을 실시해야만 정확한 결과를 관찰할 수 있을 것으로 판단된다.

**분광분석**

ATR-FTIR (Attenuated Total Reflectance-Fourier Transform Infrared) 분광분석법은 전반사(total internal reflection) 원리를 이용하여 시료에서부터





**Fig. 6.** ATR-FTIR spectra of phosphate solution and kaolinite KGa-2. (A) 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> at pH 4.8 and 9, (B) P adsorbed to kaolinite KGa-2 from a 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution at pH 4.8, (C) P adsorbed to kaolinite KGa-2 from a 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solution at pH 9, (D) Kaolinite KGa-2 deposit and 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> solutions.

detector까지의 거리를 매우 짧게 하기 때문에, 금속표면 및 유/무기물, 파우더, 폴리머, 수용액상의 성분 및 결합상태를 분석하는데 이용된다. 또한 고체-액체 계면(solid-water interface)에서의 반응을 in situ 상태에서 측정할 수 있기 때문에 환경 매체에 의한 양이온과 음이온의 흡착 연구에 많이 이용되고 있다(Johnston and Wang, 2002).

카올리나이트 KGa-2와 인산염 사이의 반응을 ATR-FTIR로 연구한 결과를 그림 6에 나타내었다. 일반적으로 인산염(PO<sub>4</sub>)은 4 종류의 진동을 가지며(Arai and Sparks, 2001), 이 진동에 의한 스펙트럼은 인의 분자 대칭을 이해하는데 도움을 줄 뿐만 아니라, 인이 다른 물질 표면에 복합체를 형성할 때 그 배위 환경(coordination environment)을 이해하는 데에도 도움을 준다. 이런 이유 때문에 페리하이드라이트, 침철석 또는 티타니아(titania)와 같은 산화물의 인산염 흡착 특성을 연구하는데 이 방법이 성공적으로 이용되고 있다(Tejedor-Tejedor and Anderson, 1989; Arai

and Sparks, 2001; Gong, 2001)

그림 6A는 인산염 용액 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 스펙트럼을 나타낸 것인데 pH 4.8과 pH 9에서 피크값이 다를 수 있다. 이와 같은 결과는 기존 연구자들의 연구 결과와도 매우 잘 일치한다(Tejedor-Tejedor and Anderson, 1989; Arai and Sparks, 2001). pH 4.8의 경우, 1077 cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수 피크, 1158, 936, 870 cm<sup>-1</sup>에서 흡수 피크가 존재하며, pH 9에서는 1080과 990 cm<sup>-1</sup>에서 강한 흡수 피크, 850 cm<sup>-1</sup>에서 약한 흡수 피크가 존재한다. 그림 6B는 pH 4.8에서 카올리나이트에 흡착된 인과 인산염 용액 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 스펙트럼을 비교한 것인데, 카올리나이트에 흡착된 인의 경우 1077와 1158 cm<sup>-1</sup>에서의 피크만 인지되고 나머지 피크는 거의 확인하기 어렵다. 그림 6C는 pH 9에서 카올리나이트에 흡착된 인과 인산염 용액 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 스펙트럼을 비교한 것으로서, 카올리나이트에 흡착된 인에 의한 피크는 1080 cm<sup>-1</sup> 피크만 보이고 나머

지 피크는 매우 약함을 알 수 있다.

그림 6D는 카올리나이트에 의한 스펙트럼과 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 스펙트럼을 비교한 것인데, 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>의 스펙트럼의 흡수도를 약 10배 이상 증폭시킨 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 카올리나이트에 의한 흡수 피크의 강도가 월등히 크다는 것을 알 수 있으며, 그 위치가 인 피크와 거의 중첩됨을 확인할 수 있다. 또한 그림 6B와 C에서 카올리나이트에 흡착된 인에 의한 피크 강도가 100.0 mM KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 용액에 의한 강도에 비하여 매우 약하기 때문에 카올리나이트에 흡착된 인에 의한 피크를 카올리나이트 자체에 의한 피크로부터 분리하는 것이 거의 불가능하였다. 이를 극복하기 위하여 실험 조건을 다양하게 바꾸어 실시하였지만 그 결과는 비슷하였다. 이 연구를 통하여 카올리나이트와 인산염의 흡착 반응을 ATR-FTIR 분광분석법으로 연구하는 것은 매우 힘들다는 것을 알았기 때문에, 인산염이 카올리나이트에 흡착된 상태를 정확히 규명하기 위해서는 다른 분석법이 필요하다.

## 결 론

카올리나이트 KGa-2를 이용하여 인산염 흡착-탈착 특성을 연구한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착량은 pH가 증가하면 대체적으로 증가하는 경향을 나타내지만, 인산염 농도에 따라 매우 다른 형태를 보여준다. 인산염 농도가 낮은 경우에는 거의 변화가 없지만, 인산염 농도가 중간인 경우일 경우, pH가 4.0에서 5.0까지 증가할 경우에는 인산염 흡착이 감소하지만, pH가 5.0에서 9.0까지 증가할 경우에는 오히려 증가하는 경향을 나타낸다. 인산염 농도가 매우 높은 경우에는 pH가 4.0에서 5.0까지 증가할 경우에는 인산염 흡착이 증가하지만, pH가 5.0에서 9.0까지 증가할 경우에는 감소하는 경향을 보여준다.

2) 카올리나이트 KGa-2의 인산염 흡착 특성은 랑미어 흡착등온선, 템킨 흡착등온선, 프로인드리히 흡착등온선 순으로 잘 부합한다. 랑미어 최대 흡착능은 204.1~256.5 mg/kg, 평균값은 232.5 mg/kg으로서, 카올리나이트 KGa-1b에 비하여 높은 인산염 흡착능을 가진다.

3) 카올리나이트에 흡착된 대부분의 인산염이 탈착되기보다, 광물 내에 고착되는 경향을 나타낸

다. 그러나 이에 대해서는 후속적인 실험이 뒤따라야 완전하게 설명이 가능할 것으로 판단된다.

4) 카올리나이트와 인산염의 흡착 반응을 ATR-FTIR 분광분석법으로 연구하는 것은 매우 힘들기 때문에, 인산염이 카올리나이트에 흡착된 상태를 정확히 규명하기 위해서는 다른 분석법이 필요하다.

## 사 사

이 논문은 2006년 정부재원(교육인적자원부 학술연구조성사업비)으로 한국학술진흥재단의 지원을 받아 연구되었다(KRF-2006-311-C00605). 인산염 흡착-탈착 실험과 분광분석에 많은 도움을 준 고려대학교의 현승훈 교수와 퍼듀대학교의 Johnston 교수, Premachandra 박사, Ms Kiran에게 감사드립니다.

## 참고문헌

- 조현구, Johnston, C.T. and Premachandra, G.S. (2006) 카올리나이트 KGa-1b (표준 점토)의 인산염 흡착 특성. 한국광물학회지, 19, 247-258.
- Al-Kanani, T. and MacKenzie, A.F. (1991) Sorption and desorption of orthophosphate and pyrophosphate by mineral fractions of soils, goethite, and kaolinite. *Can. J. Soil Sci.*, 71, 327-338.
- Arai, Y. and Sparks, D.L. (2001) ATR-FTIR spectroscopic investigation on phosphate adsorption mechanisms at the ferrihydrite-water interface. *J. Colloid Interface Sci.*, 241, 317-326.
- Bhatti, J.S. and Comerford, N.B. (2002) Measurement of phosphorous desorption from a spodic horizon using two different desorption methods and pH control. *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 33, 845-853.
- 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.
- Borden, D. and Giese, R.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Cation exchange capacity measurements by the ammonia-electrode method. *Clays Clay Miner.*, 49, 444-445.
- Celi, L., De Luca, G., and Barberis, E. (2003) Effects of interaction of organic and inorganic 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.
- Chipera, S.J. and Bish, D.L. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Powder x-ray diffraction analyses. *Clays Clay Miner.*, 49, 398-409.
- 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 Johnston, C.T. (2001) Mechanism of arsenic adsorption on amorphous oxides evaluated using macroscopic measurements, vibrational spectroscopy, and surface complexation modeling. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234, 204-216.
- 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.
- Gong, W. (2001) A real time in situ ATR-FTIR spectroscopic study of linear phosphate adsorption on titania surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 63, 147-165.
- Holford, L.C.R., Hird, C., and Lawrie, R. (1997) Effects of animal effluents on the phosphorus sorption characteristics of soils. *Aust. J. Soil Res.*, 35, 365-373.
- 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.
- Johnston, C.T. and Wang, S-L. (2002) Application of vibrational spectroscopy in soil and environmental sciences. In: Chalmers, J.M. and Griffiths, P.R. (eds.) *Handbook of Vibrational Spectroscopy: Vol. 4. Applications in Industry, Materials and the Physical Sciences*. John Wiley & Sons, 3192-3205.
- Kafkafi, U., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1967) Desorption of phosphate from kaolinite. *Soil. Sci. Soc. Amer. Proc.*, 31, 348-353.
- Kafkafi, U., Giskin, M., and Hagin, J. (1970) Phosphate and silica adsorption and desorption from soils. *Israel J. Chemistry*, 8, 373-381.
- Liu, H.F. and Liptak, B.E. (ed) (2000) *Groundwater and Surface Water Pollution*. CRC Press LLC, 52-62.
- Lookman, R., Grobet, P., Merckx, R., and van Riemsdijk, W.H. (1997) Application of <sup>31</sup>P and Al MAS NMR for phosphate speciation studies in soil and aluminum hydroxide: promises and constraints. *Geoderma*, 80, 369-388.
- Luengo, C., Brigante, M., Antelo, J., and Avena, M. (2006) Kinetics of phosphate adsorption on goethite: Comparing batch adsorption and ATR-IR measurements. *J. Colloid Interf. Sci.*, 300, 511-518.
- Mermut, A.R. and Cano, A.F. (2001) Baseline studies of the clay minerals society source clays: Chemical analyses of major elements. *Clays Clay Miner.*, 49, 381-386.
- Muljadi, D., Posner, A.M., and Quirk, J.P. (1966) The mechanism of phosphate adsorption by kaolinite, gibbsite, and pseudoboehmite. *J. Soil Sci.*, 17, 238-247.
- Peak, D., Ford, R.G., and Sparks, D.L. (1999) An in situ ATR-FTIR investigation of sulfate bonding mechanisms on goethite. *J. Colloid and Interface Sci.*, 218, 289-299.
- 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.
- Rao, N.S. and Prasad, P.R. (1997) Phosphate pollution in the groundwater of lower Vamsadhara river basin, India. *Environ. Geol.*, 31, 117-122.
- Sato, S. and Comerford, N.B. (2006) Assessing methods for developing phosphorous desorption isotherms from soils using anion exchange membranes. *Plant and Soil*, 279, 107-117.
- 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.
- Tejedor-Tejedor, M.I. and Anderson, M.A. (1989) Protonation of phosphate on the surface of goethite as studied by CIR-FTIR and electrophoretic mobility. *Langmuir*, 6, 602-611.
- 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.

접수일(2008년 4월 30일), 수정일(1차 : 2008년 5월 28일), 게재확정일(2008년 5월 28일)