



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

Hematite에 대한 Se(IV)의 흡착반응에 휴믹산이  
미치는 영향.

Adsorption of Selenium(IV) onto Hematite : Effect of  
Humic acid



2011年 2月

韓國海洋大學校 大學院

土木環境工學科 蔣美正



工學碩士 學位論文

Hematite에 대한 Se(IV)의 흡착반응에 휴믹산이 미치는  
영향.

Adsorption of Selenium(IV) onto Hematite : Effect of Humic acid

指導教授 金 明 珍



2011年 2月

韓國海洋大學校 大學院

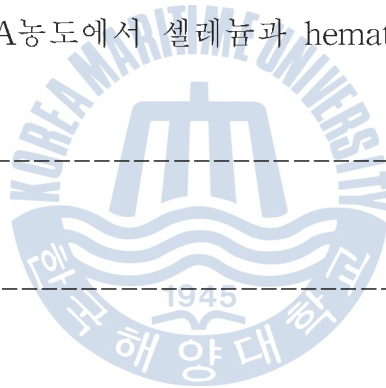
土木環境工學科 蔣 美 正

# 목 차

목 차	i
List of Figures	iv
List of Tables	v
Abstract	vi
1. 서론	1
2. 이론적 고찰	3
2.1 셀레늄의 특성	3
2.1.1 셀레늄의 물리·화학적 특성	3
2.1.2. 종래의 셀레늄 흡착연구	5
2.2 Hematite 의 특성	6
2.2.1 구조적/물리적 특성	6
2.3 Humic Acid 의 특성	7
2.3.1 생성원리 및 구조특성	7
2.3.2 휴믹물질의 착물화	10
2.4 물리흡착/화학흡착	10
2.5 Hematite에 의한 중금속 흡착에 따른 자연유기물질의 영향	12
2.5.1 Hematite 에 의한 중금속 흡착연구	12
2.5.2 Hematite 에 의한 자연유기물질 흡착	12
2.5.3 Selenium 과 Humic acid의 흡착연구	13
2.5.4 Hematite와 중금속 흡착에 대한 자연유기물질의 영향	13

<b>3. 실험재료 및 방법</b>	<b>14</b>
3.1 실험재료	14
3.1.1 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 합성	14
3.1.1.1 Hematite 합성	14
3.1.1.2 합성한 Hematite 확인 및 특성분석	15
3.1.2 셀레늄(Se)의 제조	15
3.1.3. Humic Acid(HA)의 제조	15
3.2 실험방법	16
3.2.1 Hematite에 대한 셀레늄 흡착실험	16
3.2.1.1 흡착물질/흡착제 최적비율의 결정	16
3.2.1.2 반응시간에 따른 흡착반응 실험	17
3.2.1.3 등온흡착 실험	17
3.2.1.4 pH의 영향	18
3.2.2 Hematite에 대한 자연유기물질의 흡착실험	18
3.2.2.1 Humic acid(HA)의 흡착반응	18
3.2.3 Hematite와 셀레늄의 흡착에 대한 자연유기물질의 영향	19
3.2.3.1 pH의 영향	19
3.2.3.2 다양한 HA농도에서의 셀레늄과 hematite의 흡착 반응	19
<b>4. 결과 및 고찰</b>	<b>20</b>

4.1 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 특성분석-----	20
4.2 Hematite에 대한 셀레늄 흡착반응-----	22
4.2.1 흡착물질/흡착제 최적비율의 결정-----	23
4.2.2 반응시간에 따른 흡착반응-----	24
4.2.3 셀레늄 농도에 따른 등온흡착-----	25
4.2.4 pH의 영향 -----	28
4.3 Hematite에 대한 자연유기물질의 흡착반응 -----	31
4.3.1 HA 의 흡착반응-----	31
4.4 Hematite 와 셀레늄 흡착에 대한 자연유기물질의 영향-----	32
4.4.1 pH의 영향 -----	32
4.4.2 다양한 HA농도에서 셀레늄과 hematite의 흡착반응-----	32
<b>5. 결론-----</b>	<b>34</b>
<b>6. 참고문헌-----</b>	<b>36</b>



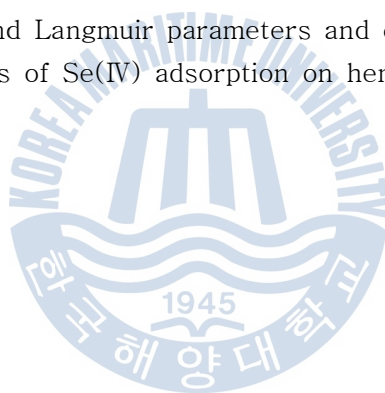
## List of Figures

Fig. 2.1 selenium pe-pH diagram at 25°C, 1 bar pressure and $I=0$ for a dissolved selenium activity of $10^{-10}$ mol l <sup>-1</sup> -----	4
Fig. 2.2 Scheme for the fractionation of soil organic matter(humus)-----	8
Fig. 2.3 Formation of stable complexes with trace elements and heavy metals(M)-----	10
Fig. 4.1 Synthesized hematite-----	20
Fig. 4.2 Analysis of hematite by XRD -----	21
Fig. 4.3 Analysis of hematite by PSA -----	22
Fig. 4.4 Rate of Se(IV) removal with increasing of hematite (g)-----	23
Fig. 4.5 Kinetics of adsorption of Se(IV) by hematite for 48h-----	24
Fig. 4.6 Rate of Se(IV) removal with increasing concentration of Se(IV)-----	26
Fig. 4.7 Adsorption isotherms of Se(IV) for hematite-----	27
Fig. 4.8 Adsorption of Se(IV) increasing of pH-----	28
Fig. 4.9 Species distribution of Se(IV), $CT_{Se} = 10^{-5}M$ -----	29
Fig. 4.10 Adsorption isotherm of HA by hematite-----	31
Fig. 4.11 Adsorption isotherm of Se(IV) onto HA-----	32
Fig. 4.12 Adsorbed Se(IV) onto HA(ppm)-----	33



# List of Tables

Table 2.1	Various $\text{pH}_{\text{pzc}}$ values of hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )-----	7
Table 2.2	Ash-Free Elemental Contents of Various Humic and Fulvic Acids (%)-----	9
Table 2.3	Comparison of characteristics of physical adsorption and chemical adsorption.-----	11
Table 4.1	Correlation coefficients for the fitness of selenium adsorption on hematite to several kinetic equations -----	25
Table 4.2	Freundlich and Langmuir parameters and correlation coefficients for isotherms of Se(IV) adsorption on hematite -----	27



## Abstract

Selenium(Se) is an essential micronutrient that is necessary for cancer prevention and cure, heavy metal detoxication, body metabolism and so on in human and animal bodies. However, excessive intake of Se may cause severe reverse effect such as poisoning. In this study we investigated the adsorption of Se(IV) onto hematite, which usually exists in soils and rocks, focusing on the effect of NOM. In other words, we investigated the adsorption reactions of Se(IV) with the synthesized hematite under various physicochemical conditions (ionic strength, pH, concentration of Se(IV)) in the presence of the NOM. Results show that the selenium adsorption onto hematite varies with the contact time, finally reaching an equilibrium state in 5 hours. By carrying out the modeling on the acquired kinetic data, we found that the result is in good agreement with the Parabolic diffusion equation ( $R^2 = 0.97$ ). In addition, the adsorption with different initial selenium concentrations was also reproduced fairly with a Langmuir isotherm ( $R^2 = 0.92$ ). It was found that the adsorption efficiency of Se(IV) increased with decreasing pH, particularly at pH lower than  $pH_{pzc}$ . The Se (IV) adsorption reduced by increasing ionic strength, is best modeled under the assumption that Se(IV) forms an outer-sphere surface complex. The adsorption of Se(IV) onto hematite in ternary system (Se-hematite-humic acid) decreased more than that in binary system (Se-hematite). Results obtained through this study would be helpful to understand the fate and transport of Se in natural environment and to remove selenium. In addition, it would provide an important basic reference in the field of geochemistry of metal oxyanions.

## 제 1장. 서론

셀레늄은 무기 또는 유기 화합물의 여러 가지 형태로 존재하며 그 농도에 따라 생체 내 필수미량 원소로 작용하여 과산화지질 분해제거, 심근 퇴행성 질환과 심장 내에 현저한 효과가 있으며 암 예방과 치유, 중금속 해독 및 인체 신진대사에 필요한 역할을 한다. 그러나 체내에 일정 농도 이상 투여 시 주요 장기에 빠르게 퍼져 간장장애, 신장 장애, 피부염, 발암성 등의 역효과가 나타나며 독성 수치인 No Obwervable Effective Level (NOEL) 910 $\mu$ g/person/day 이상에서는 이미 독성 영향이 보고되고 있다.

이러한 셀레늄은 주로 반도체와 같은 첨단 산업공정에서 많이 발생하며 광산, 제분과정, 금속제련, 화석연료 및 고형폐기물 연소 시에도 발생된다. 주로 음용수나 식품 또는 대기로부터 직접 셀레늄이 인체에 섭취되며 과량으로 섭취할 경우 다양한 부작용이 동반되어 알칼리병 이라 부르는 중독상태가 되기도 한다 (Oldfield, 2001).

우리나라의 공단 하천을 중심으로 특정수질유해물질을 측정된 결과 전국 4대강 수계 45 지점중 26개 지점에서 먹는물 수질기준 보다 높게 검출되었고 더욱이 검출빈도가 약 60%로 높게 나타나 국내 수계에서 반드시 관리 되어야 할 물질로 분류되었다(국립환경과학원, 2006).

지금까지 자연계에 존재하는 미량금속인 셀레늄에 관한 연구가 국내외적으로 진행되고 있으며 다양한 흡착제를 이용하고 있다. 활성탄을 비롯하여 goethite, hematite 등의 다양한 흡착제를 이용한 연구가 주를 이루고 있는데 그 중 거의 모든 토양과 암석에서 존재하는 hematite에 대한 연구는 상대적으로 적다. 산화철의 한 종류인 hematite는 지하수와 하천수에 존재하는 셀레늄의 이동과 관련하여 매우 중요한 역할을 하는데 셀레늄이 hematite와 같은 광물질에 흡착하는 반응을 통해 셀레늄의 농도가 결정되기도 한다(Peacock and Shareman, 2004). 또한 hematite를 이용한 셀레늄 흡착반응에 있어서 토양을 구성하는 여

러 가지 자연유기물질과의 반응성이 중요한데 ternary - system (hematite - Se - Humic acid)에 대한 연구는 거의 진행되지 않았다. 그러므로 생물권에 있어서의 Se의 이동성과 흡착특성을 파악하기 위하여 흡착에 영향을 끼치는 여러 가지 물리화학적인 요소가 규명되어야 한다.

본 연구에서는 대부분 천연수에서 발견되는 selenite (Se(IV))를 대상으로 hematite를 이용하여 흡착실험을 진행하였으며 여기에 자연유기물질 중의 하나인 Humic acid에 대한 영향을 동시에 알아보고 그에 따른 반응 메커니즘을 규명하고자 하였다.



## 제 2장. 이론적 고찰

본 장에서는 셀레늄을 비롯하여 자연유기물질 및 hematite의 물리 화학적 특성을 알아보고 셀레늄과 hematite의 흡착특성 및 humic acid와 hematite의 흡착 특성을 동시에 알아보았다.

### 2.1 셀레늄의 특성

#### 2.1.1 셀레늄의 물리·화학적 특성

셀레늄은 주기율표의 16족에 속하며 녹는점은 220.2℃이고 684.9℃의 끓는점을 가진다. 자연계에서 여러 가지 형태로 존재하는데 특히 토양의 pH와 산화·환원에 의존하며 산화 상태에 따라 -2(selenide), 0(selenium), +4(selenite), +6(selenate)로 나타난다. 화산대에 함유된 셀레늄은 세 가지 화합물의 형태로 생물권을 통과하는데 그 종류는 다섯 가지로 이러한 형태의 무기물을 무기 셀레늄이라고 한다(식품의약품안전청, 2007).

- ◆ 셀레늄(Se)
- ◆ 하이드로젠 셀레나이드(Hydrogen selenide) : 무기 및 유기 셀레늄의 대사과정에서 발생하는 셀레늄의 무기적 형태로 몸속에 셀레노프로테인(Selenoproteins)을 형성하기 시작하는 물질.
- ◆ 셀레늄 디옥사이드(selenium dioxide) : 셀레늄 제2산화물로 셀레늄과 산소를 포함하는 셀레늄의 무기형태.
- ◆ 셀레나이트(Selenite) : 화산에서 나온 셀레늄 디옥사이드가 환경수와 결합할 때 나오는 셀레늄 무기형태.
- ◆ 셀레네이트(Selenate) : 약한 산성수에서 천연적으로 발생하는 셀레늄의 무

기형태.

이 중 셀레나이트와 셀레네이트같은 무기 셀레늄은 대부분 천연수에서 발견된다. 특히 나트륨과 결합한 Se(sodium selenite, sodium selenate)의 형태는 물에 매우 잘 용해되므로 피부나 점막세포와 직접 접촉하면 중독현상까지 나타날 정도로 위험하다 (Echevarria 등, 1988).

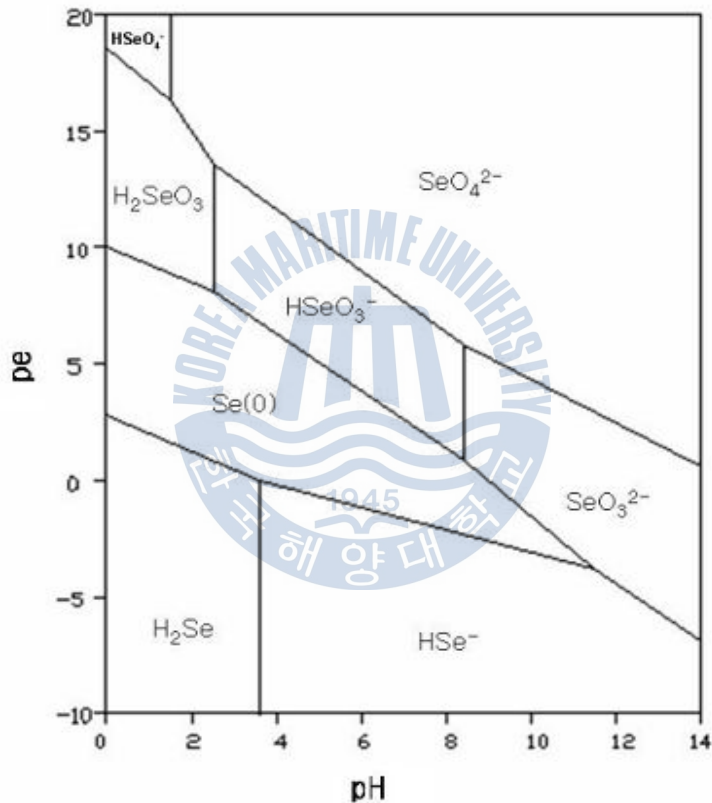


Fig. 2.1 selenium pe-pH diagram at 25°C, 1 bar pressure and  $I=0$  for a dissolved selenium activity of  $10^{-10} \text{ mol l}^{-1}$ (F.Seby et al., 2001)

위의 그림은 물 속에 존재하는 Se의 각 화학종의 안정한 영역과 여러 화학종

간의 경계선을 표시한다. Se(IV)의 경우 pH 4~12의 범위에서  $\text{HSeO}_3^-$  와  $\text{SeO}_3^{2-}$  의 상태로 존재한다.

### 2.1.2. 종래의 셀레늄 흡착연구

셀레늄 4가 및 6가를 대상으로 한 흡착실험은 국내외에서 많이 진행되고 있으며 다음과 같다.

▶ Goethite 와 hydrous ferric oxide를 대상으로 selenite와 selenate를 흡착한 결과 selenite의 경우, 이온강도변화에 영향을 받지 않아 inner-sphere 반응 메커니즘에 따르는 것으로 나타났으며 selenate 흡착의 경우 이온강도 증가에 따라 흡착이 현저히 감소하였기에 outer-sphere 반응 메커니즘에 맞았다(Kim F.Hayes et al., 1988).

▶ 셀레늄 함유폐수를 대상으로 pH 9에서 회분식 흡착실험을 한 결과, 음이온교환수지 > 입상활성탄 > 갈조류 > 제올라이트 > 킬레이트수지 > 양이온교환수지 의 순으로 흡착 효과가 나타났다. 또한 셀레늄 함유폐수를  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  용액으로 중화한 후 음이온교환수지를 사용하여 연속적으로 2단계 흡착실험한 결과 셀레늄 제거율이 97.7%로 나타났다.(한상욱, 2008)

▶ Fe(III)로 표면 처리한 흡착제(Sea sand)에 의한 음이온 중금속  $\text{SeO}_3^{2-}$  의 흡착실험 결과 pH 7.5 이하에서는 표면전위가 양전하를 띄어 음이온인 Se(IV)의 흡착이 가능하였으며, 특히 pH 3 부근에서 가장 높은 흡착률을 보였으나 pH가 증가함에 따라 제거율은 점차 감소하는 경향을 나타냈다.(박상원 and 강혜정, 1999)

▶ Se(IV)와 Se(VI)를 goethite 와 hematite 에 흡착하였을 때 등온흡착식은 Langmuir 식에 잘 맞았고, pH의 변화에 따른 실험에서는 다른 연구들과 마찬가지로 낮은 pH에서 흡착이 잘 되었다. 또한 Se(IV)의 경우 hematite에 대하여  $\text{FeOSe}(\text{O})\text{O}^-$  를 goethite 에 대해서는  $\text{FeOSe}(\text{O})\text{O}^-$  와  $\text{FeOSe}(\text{O})\text{OH}$  를 각각

형성하였다(Miquel Rovira et al., 2008).

## 2.2 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 의 특성

### 2.2.1 구조적/물리적 특성

Hematite 는 산화철의 한 종류로서 육방정 결정 구조를 가지며 안료로 많이 사용된다. 입자의 크기와 형태에 따라 오렌지색, 적색, 자색, 적갈색 안료로 사용되며 이 중 가장 대표적인 적색 안료는 벵가라로 알려져 있다(김명철, 1987). 이러한 hematite 는 강제가수분해, 착화합물의 열분해, 상변태, 젤-솔 방법 등 여러 가지 방법으로 합성이 가능하다. 합성 시 철이온 농도, 용액의 산도, 음이온의 종류와 농도, 숙성 온도, 용매 등이 입자의 생성 반응에 영향을 준다(권기웅 and 윤병준, 1995).

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  의 생성 반응은 다음과 같다.



위의 반응에서 물이 8일동안 충분히 증발된 후 꺼내면  $6\text{NaCl}$ 가 하얀 결정체로 남고 이를 초순수로 충분히 행구면  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 의 결정만 남는다.

Hematite 표면에서의 흡착반응을 해석하려면  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  값이 매우 중요한데 기존의 연구에 따르면 그 범위가 다음과 같으며 가장 낮은 hematite의 pzc 값은 6.7 이었다.



Table 2.1 Various  $pH_{pzc}$  values of hematite( $Fe_2O_3$ ).

$pH_{pzc}$	
8.5	Davis and Kent (1990)
8.5	Parks and deBruyn (1962)
8.5	Rustad, Wasserman and Felmy (1998)
8.6~9.3	Atkinson, Posner, Quirk and Phys (1967)
7.2	Carter et al.,(1986)
6.7	Watanabe and Seto (1990)

## 2.3 Humic Acid(HA) 의 특성

### 2.3.1 생성원리 및 구조특성

자연에서 생성되는 가장 중요한 착물화제인 휴믹물질(humic)은 부식질(humic substance)이라고도 하는데 이것은 식물이 분해되는 과정에서 형성되는 분해 저항 물질로서 토양, 습지, 토탄, 석탄, 갈탄에 퇴적물로 존재한다. 이러한 휴믹 물질은 일반적으로 용해도에 따라 분류한다. 일단 강한 염기로 추출된 추출액이 산성화되는 과정을 고려했을 때 추출되지 않는 식물 잔류물을 (a)휴민(humic), 산성화된 추출액에서 침전되는 물질을 (b) 부식산(humic acid), 산성화된 용액에 남아있는 유기물질을 (c) 펄빅산(fulvic acid) 이라고 한다.

이에 대해 표를 참고하면 아래와 같다.

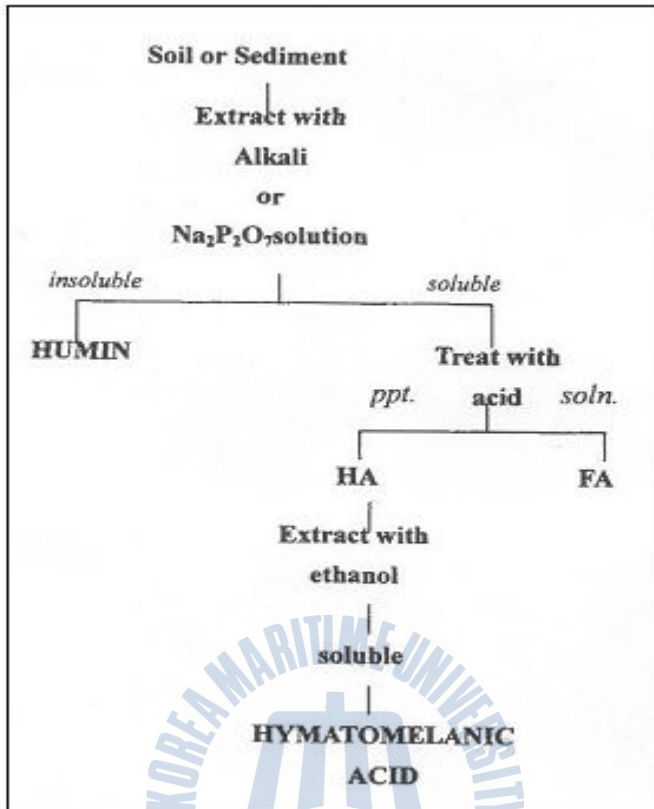


Fig. 2.2 Scheme for the fractionation of soil organic matter(humus), (Schintzer, 1982)

아래의 표는 여러 가지 휴믹산과 펠빅산의 원소 분석 결과이다(Kile et al, 1989). 탄소성분이 가장 많으며 그 외 산소, 수소, 질소, 황, 인 등으로 구성된다. 휴민, 부식산, 펠빅산이라 함은 하나의 화합물을 지칭하는 것이 아니라, 비슷한 발생원과 공통되는 성질을 가진 화합물을 총칭한다고 생각하면 된다.

Table 2.2 Ash-Free Elemental Contents of Various Humic and Fulvic Acids (%)

Sample	C	H	O	N	S	P	Total	Ash
Sanhedron soil humic acid	58.03	3.64	35.59	3.26	0.47	0.10	99.09	1.19
Sanhedron soil fulvic acid	48.71	4.36	43.35	2.77	0.81	0.59	100.59	2.25
Suwannee River humic acid	54.22	4.14	39.00	1.21	0.82	0.01	99.40	3.18
Suwannee River fulvic acid	53.78	4.24	40.28	0.65	0.60	0.01	99.56	0.68
Aldrich humic acid, sodium Salt(lot no. 1204 PE, 1984)	69.42	5.04	39.29	0.75	4.25	0.15	118.9	31.0
Fluka-Tridom humic acid(lot no, 159128115, 1974)	65.79	5.51	37.79	0.71	3.16	<0.05	113.0	32.8
Calcasieu River humic extract	56.68	4.69	35.72	1.14	0.64	-	98.87	3.63

### 2.3.2 휴믹물질의 착물화

환경학적인 측면에서 휴믹물질의 가장 중요한 점은 금속과 결합한다는 것인데 킬레이트화는 카복실기와 페놀성 하이드록실기 사이, 또는 두 개의 카복실기 사이에서 이루어지고, 착물화는 카복실기에 의해서 일어난다.

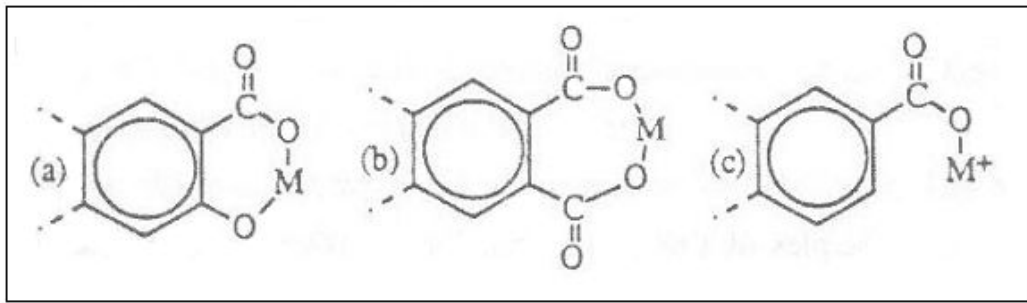


Fig. 2.3 Formation of stable complexes with trace elements and heavy metals(M)

위의 그림에서 부식질과 금속 이온의 결합은 다음 순서와 같다. (a) 카복실기와 페놀성 하이드록실기 사이의 킬레이트화 (b) 두 카복실 그룹 사이의 킬레이트화 (c) 철과 알루미늄은 부식질과 매우 강하게, 마그네슘은 다소 약하게 결합한다.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  와 같은 금속 이온의 결합 강도는 중간 정도이다. 특히 불용성 부식질인 휴민과 부식산은 물에서 양이온을 효과적으로 교환하여 많은 양의 금속을 축적할 수도 있다. 주로 부식산 물질로 구성된 갈탄은 물에서 금속 이온을 제거하는 경향이 있다.

### 2.4 물리흡착/화학흡착

흡착이란 흡착제와 흡착질과의 상호작용에 의한 것으로 흡착질의 물리·화학적 특성과 흡착제의 표면적특성에 영향을 많이 받는다. 또한 흡착제는 전기적 성

질을 띄기 때문에 이것 또한 흡착효율에 영향을 줄 수 있다. 흡착은 물리적 흡착(Physical Adsorption)과 화학적 흡착(Chemical Adsorption)으로 나눌 수 있는데 물리적 흡착은 주로 용매 중의 용질이 흡착제에 Van der Waals 힘으로 부착되는 것을 말한다. 이때는 비교적 낮은 흡착에너지를 가지며 반응은 가역적으로 발생한다. 물리흡착은 대개 유효 고체 표면의 양에 정비례하지만 단분자층으로 한정되지 않는다. 여러 분자 층이 표면에 형성될 수 있기 때문이다. 화학적 흡착은 원자가힘 (valence force)에 의해 고체 표면에 강하게 붙는다. 화학흡착에서는 고체 표면에 단일 분자층을 형성하며 이 반응은 대체로 비가역적이고 높은 흡착에너지를 갖는다. 이는 흡착 과정에서 흡착질의 화학적 성질이 바뀌기 때문이다. 그러나 흡착반응은 표면이 단분자층이므로 흡착되어 덮이면 반응이 종결되는 특성이 있다.(한상욱, 2008)

Table 2.3 Comparison of characteristics of physical adsorption and chemical adsorption.

	physical adsorption	chemical adsorption
Temperature	Much adsorption at low temp.	Much adsorption at high temp.
Adsorbate	Non-selective reaction	Selective reaction
Heat of adsorption	Low	High
Adsorption/desorption	Reversible	Irreversible
Adsorption rate	High	Low

흡착과정은 대략 이러하다.

첫째로 흡착질 분자들이 흡착제 외부표면으로 이동한다. 두 번째로 흡착질이 흡착제의 대 세공 및 중간세공을 통해 확산된다. 마지막으로 확산된 흡착질이 미세 세공 내부표면과 결합하거나 미세 세공에 채워지게 된다.

## 2.5 Hematite 에 대한 중금속 흡착에 따른 자연유기물질의 영향.

### 2.5.1 Hematite 에 의한 중금속 흡착연구

Hematite를 이용하여 불소와 망간에 대해 흡착실험을 한 결과 48시간 전후로 평형상태에 도달되었으며 Freundlich 등온흡착식이 잘 맞았다. 또한 불소의 전체적인 흡착 제거결과로는 Hematite  $\approx$  Ferrite-A > Na-Bentonite > Ferrite-B 의 순이었으며 Hematite와 Ferrite 는 무기물 흡착에 뛰어나다는 것을 입증하였다.

Se(IV) 와 hematite 의 등온흡착실험 결과 Langmuir 식에 더 적합하였고, pH에 의한 영향은 다른 문헌들과 마찬가지로 낮은 pH에서 흡착률이 높았다. 또한 pH에 대한 흡착의 다양성은 triple layer surface complexation 과 FITEQL 프로그램을 이용한 모델에 의해 잘 설명되었다. FITEQL를 이용하여 모델링 한 결과 흡착표면 구조가  $\text{FeOSeO}_2^-$  이며  $\log K = 5.49$  의 값을 얻었다(Miquel Rovira et al., 2007).



$\text{pKs} = 41.58 \pm 0.11$  (Rai et al., 1968)

### 2.5.2 Hematite에 의한 자연유기물질 흡착

Humic acid와 hematite의 흡착반응은 pH가 주로 낮을 때 효과적으로 흡착된다. 그 이유는 낮은 pH에서 HA고리가 음전하를 띠지 않을 때 hematite의 표면은  $\text{pH}_{\text{pzc}}$  값 이하에서 양전하를 띄게 되기 때문이다. 즉 정전기적 힘으로 흡착이 되는 것이다.

### 2.5.3 Selenium 과 Humic acid의 흡착연구

Humic acid와 Se(IV)의 흡착에 관한 연구는 토양과 퇴적물에 존재하는 안정되고도 ratio-active 한 Se의 특성을 이해하는데 도움이 된다. 흡착 실험 결과 Freundlich식에 적합했으며, 이온강도가 높을 수록 HA 제거율 또한 높았다 (Kamei-Ishikawa et al., 2008).

### 2.5.4 Hematite와 중금속 흡착에 대한 자연유기물질의 영향

As - hematite - humic acid 흡착반응에서 HA가 음전하를 띠면 hematite로부터 비소를 탈착시킨다. 그리고 humic acid 로 코팅된 hematite 로의 흡착을 억제한다. 따라서 humic acid로 코팅된 hematite에 대한 비소흡착반응은 매우 느리며, hematite 에 바로 흡착하는 것 보다 낮은 흡착량을 보인다(Ilwon Ko et al., 2004). 또한 Uranium(VI) - hematite - humic acid 의 흡착반응에서 낮은 pH에서 우라늄 흡착이 잘되며 pH가 알칼리 상태로 증가 할때는 흡착률이 조금씩 감소한다(John J. et al., 1999).

## 제 3장. 실험재료 및 방법

### 3.1 실험재료

#### 3.1.1 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) 의 합성

Hematite 합성은 Sugimoto 방법(Ko et al., 2007)을 수정한 논문을 참고하여 합성하였으며 고체분말 상태로 제조 후 데시게이터에 보관하였다. 합성한 Hematite 는 X-ray diffractomet(XRD, X'Pert-MPD System)를 이용하여 확인을 하였으며 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (BECKMAN COULTER(USA), LS 13320)를 이용하여 입도분포를 측정하였고 비표면적 측정기(Quantachrome, Auto sorb-1)을 통하여 입자의 표면적을 확인하였다. 합성 및 실험에 사용된 모든 초자기구는 약 6 M의 질산용액으로 산세척하여 초순수(Milli-Q)로 헹군 뒤 자외선 건조하여 사용하였다.

##### 3.1.1.1 Hematite 합성

250 mL용량의 비커에 2.0 M  $\text{FeCl}_3$  100 mL를 넣고 6.0 M NaOH 100 mL를 조금씩 첨가하여 충분히 저어준다. 이 용액을 Vacuum Drying Oven ( $100 \pm 1^\circ\text{C}$ )에서 8일 동안 강열한 후 실온에서 3일간 방냉하였다. 그리고 남아있는 염을 제거하기 위해 초순수로 수 십회 씻어낸 다음, 시료와 상등액을 분리한 후 AgCl을 이용하여 남은 염이 있는지 검사하였다. 상등액을 제외한 시료를 freeze-drier에서 건조시키고 잘 섞어서 균질화한 다음 데시게이터에 보관하였다.



### 3.1.1.2 합성한 Hematite 확인 및 특성 분석

합성한 Hematite 는 X-ray diffractomet(XRD, X'Pert-MPD System) 를 이용하여  $Fe_2O_3$ 임을 확인하였고 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (BECKMAN COULTER(USA), LS 13320)로 분석하여 입자들의 크기분포를 확인하였다. 또한 비표면적 측정(Quantachrome, Auto sorb-1)을 통해 hematite 의 표면적 값을 구하였다.

### 3.1.2 셀레늄(Se)의 제조

Se(IV) 는  $Na_2SeO_3$  (Sigma Co., USA) 0.865 g 을 정확히 달아 50 mL 용량플라스크에 녹여 0.1 M 을 제조하였으며 이를 적절히 희석하여 사용하였다. 또한 본 실험에 앞서 시간에 따른 Se(IV)의 상태 변화를 확인하기 위해 Kinetic 실험을 IC 로 분석한 결과 기존 Se(IV) 피크 외 다른 변동이 없음을 확인하였다.

### 3.1.3 Humic Acid(HA)의 제조

실험에 사용한 HA는 Elemental Analyzer(Elementar Analysensysteme GmbH, Vario MICRO-Cube) 를 이용하여 성분 분석을 하였으며 실험결과를 TOC analyzer 로 분석하였기 때문에 humic acid의 탄소(C) 성분을 기준으로 하여 희석한 용액을 실험에 사용하였다. 약 200 mL의 초순수에 humic acid (Sigma Co., USA) 2 g을 넣어 오랜 시간동안 녹인 후 실험에 사용한 같은 규격의 0.1  $\mu m$  멤브레인 필터로 걸러주어 고농도의 표준용액을 제조하였다.

## 3.2 실험방법

고순도의 hematite를 합성한 후 건조 및 균질화 시킨 후 이를 이용하여 셀레늄 및 자연유기물질을 제거하는 실험을 하였다.

우선 셀레늄을 대상으로 흡착실험을 하였으며 이때 hematite 양, 셀레늄의 농도, pH 및 이온강도 등의 물리화학적인 조건 다양하게 해주었다. 그리고 humic acid의 양을 다양하게 하여 hematite 와 흡착하였으며 마지막으로 셀레늄과 humic acid 를 동시에 넣어 실험하여 앞의 실험결과와 비교하였다.

### 3.2.1 Hematite에 대한 셀레늄 흡착

Hematite에 대한 Se 의 흡착특성을 먼저 규명하기 위하여 흡착반응실험을 실시하였다. Hematite 의 최적량을 구한 후 반응시간, 농도 그리고 pH 를 달리하여 실험하였다.

#### 3.2.1.1 흡착물질/흡착제 최적비율 결정

실험에 사용할 hematite의 적정량을 구하기 위해 hematite 양을 0.05 g, 0.1 g, 0.2 g, 0.3 g, 0.5 g, 1 g 으로 단계별로 조절하였고 Se(IV)의 농도를 200  $\mu\text{M}$ 로 하였으며 실험값에 방해가 안되면서 최대한 자연환경과 비슷하게 하기 위해 이온강도 ( $I = 0.01 \text{ M NaCl}$ )를 조절하였다. 전체용량을 50 mL 로 맞추고 HCl 혹은 NaOH를 이용하여 pH를 조절한 후 250 mL 삼각플라스크에 넣고 225 rpm으로 25°C에서 교반하였다. 24시간동안 충분히 반응 시킨 시료를 0.1  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 하여 ICP-OES (ACTIVA, JY HORIVA)로 남은 셀레늄의 양을 측정하였다.

### 3.2.1.2 반응 시간에 따른 흡착반응 실험

시간에 따른 흡착반응을 알아보기 위하여 반응시간을 다음과 같이 하였다: 5, 10, 30, 60, 180, 300, 600, 1440, 2880 min (5분~48시간). 흡착물질/흡착제 비율 실험결과를 참고하여 hematite의 양을 1.6 g/L로 하였고 Se(IV)의 농도를 50  $\mu$ M 로 고정하였다. 그리고 이온강도를 0.01 M NaCl 로 조절하였으며 전체용량을 50 mL 로 맞춘 후 0.1 M HCl로 최종 pH가 5~6 사이가 되도록 조절하였다. 이를 항온교반기를 이용하여 온도를 25°C  $\pm$  1로 유지하였으며 반응 속도는 기존 문헌을 참고하여 225 rpm으로 하여 교반시켰다. 일정 시간간격으로 꺼낸 시료는 0.1  $\mu$ m 멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 하여 남은 셀레늄의 양을 ICP-OES (ACTIVA, JY HORIVA) 로 측정하였다.

### 3.2.1.3 등온흡착 실험

셀레늄 농도를 최소 10  $\mu$ M에서 최대 400  $\mu$ M 까지 단계별로 조절하여 hematite 1.6 g/L와 반응시켰다. 마찬가지로 이온강도( I = 0.01 M NaCl )를 조절하였으며 전체용량을 50 mL 로 맞춘 후 최종 pH가 5~6 사이가 되도록 0.1 M HCl로 조절하였다. 마찬가지로 25°C  $\pm$  1에서 225 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 시료는 0.1  $\mu$ m 멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 하여 셀레늄의 양을 ICP-OES (ACTIVA, JY HORIVA) 로 측정하였다.

### 3.2.1.4 pH 에 의한 영향

초기 셀레늄 농도를 50  $\mu$ M로 하고 한쪽에는 이전과 마찬가지로 이온강도를 조

절하였고 (I = 0.01 M NaCl) 또 다른 한쪽에는 조절하지 않았다. pH는 0.1 M HCl 과 1 M NaOH를 이용하여 4~11 까지 단계별로 조절하여 총량을 50 mL 로 맞추었다. 여기에 hematite 1.6 g/L을 넣은 후 항온교반기를 이용하여 25°C± 1에서 225 rpm 의 속도로 24시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 시료는 0.1 μm 멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 한하여 ICP-OES(ACTIVA, JY HORIVA)를 이용하여 남은 셀레늄의 양을 측정하였다.

### 3.2.2 Hematite에 대한 자연유기물질의 흡착실험

자연유기물질 중 humic acid에 대하여 hematite 를 이용한 흡착실험을 진행 하였다. 최대 흡착량을 알기 위해 HA 농도를 다양하게 해주었고 그에 따른 pH 의 영향도 알아보았다.

#### 3.2.2.1 Humic acid(HA) 의 흡착반응

Hematite에 대한 HA의 최대 흡착량을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. 고농도의 HA를 25, 50, 100, 150, 200, 300, 500 mg/L 로 적절히 희석한 후 이온강도를 조절(0.01 M NaCl) 하였으며 최종 pH 가 5~6 이 되도록 0.1 M HCl 와 1 M NaOH를 이용하여 조절하였다. 그리고 hematite를 0.8 g/L 넣어 25°C± 1에서 225 rpm 의 속도로 24시간동안 교반하였다. 반응이 끝난 시료는 0.1μm 멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 하여 TOC analyzer (Vario TOC cube)를 이용하여 남은 HA의 양을 측정하였다.

### 3.2.3 Hematite 와 셀레늄의 흡착에 대한 자연유기물질의 영향

Se 과 hematite의 흡착반응에 있어 자연유기물질의 유무에 따른 반응과 HA의 농도를 다양하게 하여 흡착실험을 하였다. 그리고 pH에 의한 영향도 살펴보았다.

#### 3.2.3.1 pH의 영향

다양한 pH에서 Se(IV)과 hematite의 흡착반응에서 HA의 영향을 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다. Se(IV)의 농도를 50  $\mu\text{M}$ 로 하고 이온강도(I = 0.01 M NaCl)를 조절하였다. 같은 조건으로 한 세트 더 제조한 후 한쪽에만 100 mg/L로 희석한 HA를 넣어주고 다른 세트에는 아무것도 넣지 않고 총 50 mL로 맞추어 주었다. pH를 4~11로 단계별로 조절한 후 1.6 g/L의 hematite를 넣고 25°C에서 225 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 시료는 0.1  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 한 후 ICP-OES를 이용하여 남은 셀레늄의 양을 측정하였다.

#### 3.2.3.2 다양한 HA농도에서의 셀레늄과 hematite의 흡착반응

위의 실험결과에 따라 HA의 농도를 더 세분화 하여 실험을 하였다: 5, 10, 25, 50, 100, 200, 300 mg/L. Se(IV)의 농도는 50  $\mu\text{M}$ 로 하였으며 이온강도 역시 0.01 M NaCl로 조절해주었다. pH를 5~6으로 조절 한 후 1.6 g/L의 hematite를 넣고 25°C에서 225 rpm으로 24시간 동안 교반하였다. 반응이 끝난 시료는 0.1  $\mu\text{m}$  멤브레인 필터로 여과하여 pH 측정 후 수질오염공정시험법 및 Standard Methods에 따라 전처리를 하여 ICP-OES로 남은 셀레늄의 양을 측정하였다.

## 제 4장. 결과 및 고찰

### 4.1 Hematite( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ )의 특성분석

Sugimoto 방법(Ko et al., 2007)을 수정한 논문을 참고하여 합성한 결과 아래 그림에서 보는 바와 같이 어두운 갈색의 hematite를 얻을 수 있었다. 균일하고 작은 입자로 합성해야 하므로 2.0 M  $\text{FeCl}_3$  에 6.0 M NaOH 를 섞을 시 최대한 많이 저어주는 것이 중요하다. 건조 후 초순수로 염을 충분히 세척해주어야 하며 세척 시 hematite 입자가 너무 가벼워 물과 분리가 안 될 시에는 원심분리를 해주기도 하였다. Freeze Dryer 를 이용해 건조한 hematite는 밝은 갈색 빛을 띄었으며 아래 사진과 같았다.



Fig. 4.1 Synthesized hematite

X-ray diffractometer (D/MAX-2000) 를 이용하여 분석한 결과  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  임이 확인되었고 표에서 보는 바와 같이 실제  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  의 피크와 대부분 일치하였다.

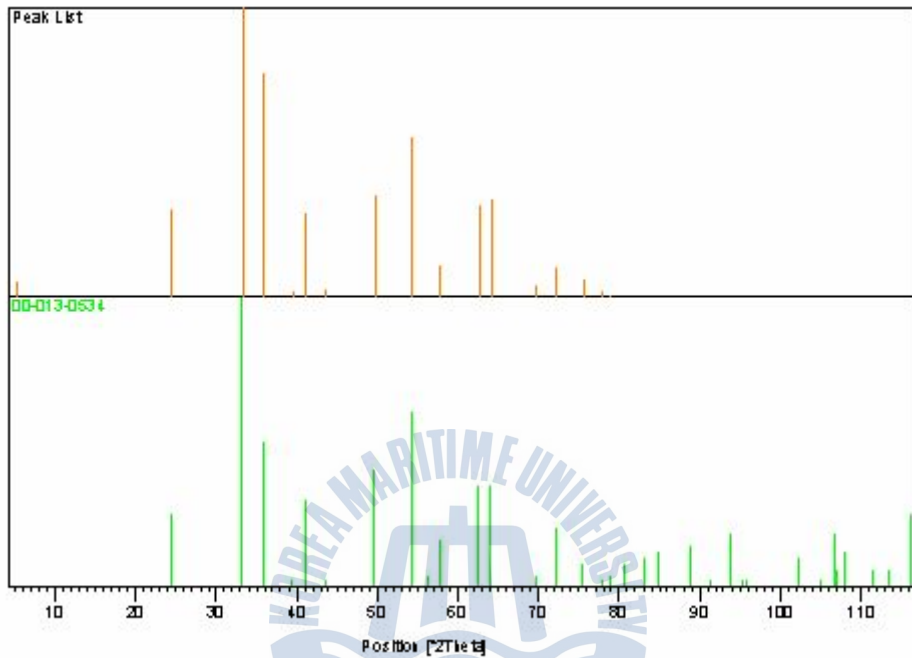


Fig.4.2 Analysis of hematite by XRD

합성한 시료의 입자크기 분포를 알기 위해 Laser Diffraction Particle Size Analyzer (ELS-8000)를 이용하여 분석하였으며 그 결과 104 nm~718 nm 크기의 고른 분포를 보였다.

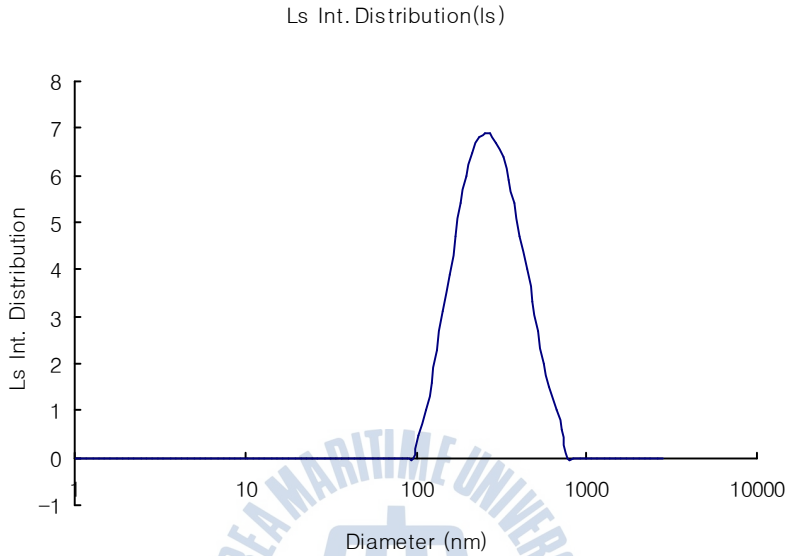


Fig. 4.3 Analysis of hematite by PSA

또한 비표면적 측정기(Quantachrome, Auto sorb-1)을 통한 hematite 표면적 측정 결과 34.18 m<sup>2</sup>/g 의 값을 얻을 수 있었다. 이는 EGME method 를 이용하여 측정한 12 m<sup>2</sup>/g(Carter et al., 1986)와 BET를 이용한 8.4 m<sup>2</sup>/g (Prelot et al., 2003) 의 다른 연구결과보다 큰 값이었다. 이는 hematite 제조 방법도 다양하고 구입한 시료인 경우에는 입자가 훨씬 더 균일하고 작기 때문인 것으로 보인다.

## 4.2 Hematite에 대한 Se(IV) 흡착반응

Se(IV) 흡착에 있어 hematite의 적정비율을 알기 위한 실험을 가장 먼저 하였



고 그 결과를 참고하여 반응시간, Se 의 농도, 이온강도, pH 등 여러 물리화학적 조건을 달리하여 실험하였다.

#### 4.2.1 흡착물질/흡착제 최적비율의 결정

Hematite의 양을 0.05~1g 까지 단계별로 조절하여 Se(IV)과 반응 시켜본 결과 hematite가 약 0.3 g 이고 Se(IV)의 농도가 200  $\mu$ M일때 거의 100%의 제거효율을 보였다. 따라서 앞으로의 실험을 Se(IV)의 농도를 50  $\mu$ M 으로 하였고 hematite의 최적량을 0.08 g 으로 고정하였다.

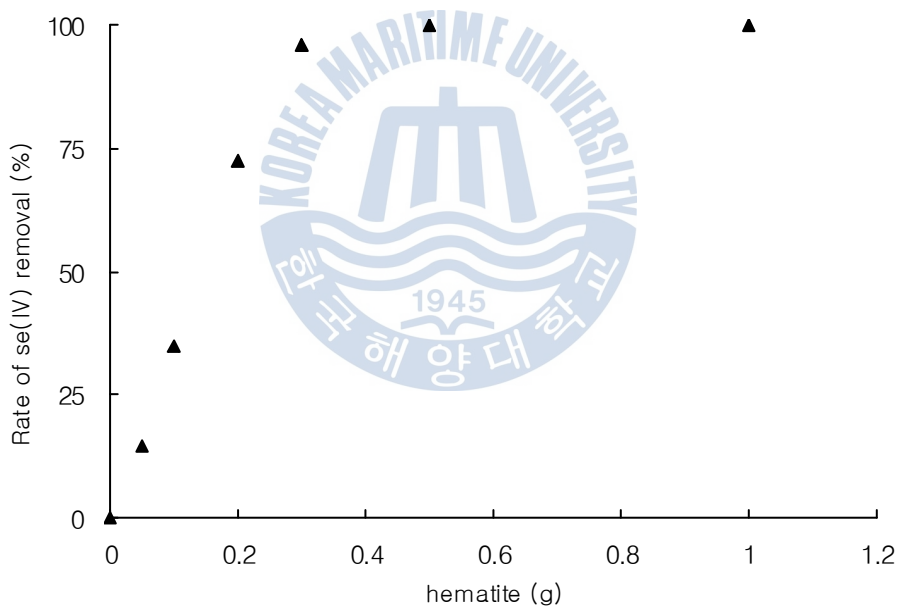


Fig. 4.4 Rate of Se(IV) removal with increasing of hematite (g)

## 4.2.2 반응 시간에 따른 흡착반응

반응이 평형에 도달하기까지의 시간을 알기 위하여 Se(IV) 200  $\mu\text{M}$  과 hematite 0.08 g 의 반응시간을 최소 5분에서 최대 48시간까지 간격을 두고 실험하였다. 그 결과 흡착반응은 꽤 빠른 시간 내에 일어났으며 평형에 도달하기 까지 약 5시간 정도 걸리는 것을 알 수 있었다. 즉 실제 공정에 이용된다면 처리시간을 단축시킬 수 있는 장점이 될 것이다. 이 실험결과 앞으로의 최대 흡착반응 시간을 24시간으로 고정 하였다.

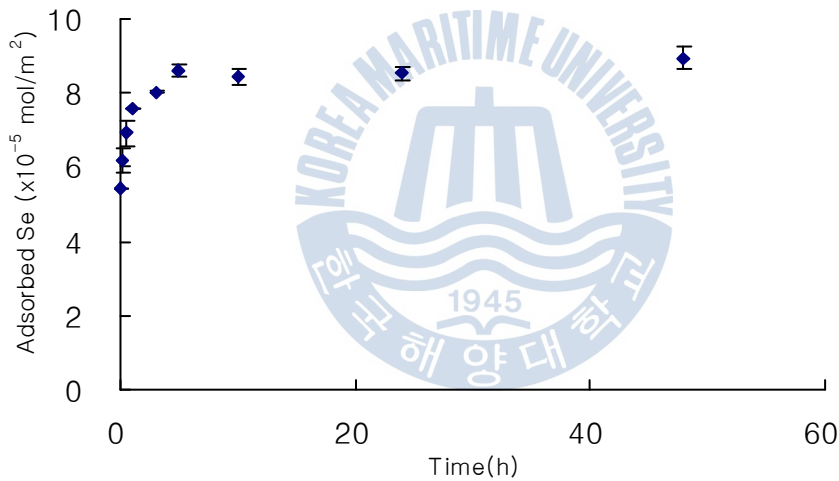


Fig. 4.5 Kinetics of adsorption of Se(IV) by hematite for 48h

총 2번의 실험을 하였으며 hematite 표면에 대한 Se 흡착량을 나타내었다. 위의 그래프에서 보는바와 같이 오차범위는  $\pm 0.5$  내외로 믿을 수 있는 결과값을 얻었다.

이 결과를 토대로 First order, Second order, Power function, Simple Elovich, Parabolic diffusion 식에 적용시켜 상관계수 값을 구한결과 아래의 표에서 보는

바와 같이 First order, Second order 식은 0.9이하로 나왔고 그 외 Power function, Simple Elovich, Parabolic diffusion 식은 모두 0.9이상의 값으로 높게 나왔다. 그중에서 Parabolic diffusion 식의 상관계수 값이 거의 1에 근접한 값을 보이므로 ( $R^2 = 0.971$ ) 이 모델이 가장 타당하다고 할 수 있다.

Table 4.1 Correlation coefficients for the fitness of selenium adsorption on hematite to several kinetic equations

Kinetic equation	Equation	Correlation Coefficient ( $R^2$ )
First order	$1-C/C_{\infty} = ae^{bt}$	0.883
Second order	$1-C/C_{\infty} = 1/(at+b)$	0.863
Power function	$\ln(C/C_{\infty}) = a \ln(t) + b$	0.901
Simple Elovich	$C/C_{\infty} = a \ln(t) + b$	0.94
Parabolic diffusion	$C/tC_{\infty} = at^{-0.5} + b$	0.971

Parabolic diffusion 식은 토양과 토양미네랄에 존재하는 이온의 방출과 토양 구성물질중의 diffusion-controlled 현상을 나타내준다.

### 4.2.3 셀레늄 농도에 따른 등온흡착

셀레늄 농도변화에 따른 흡착실험 결과 아래 Fig. 4.6 에서 보는 바와 같이 Se (IV)의 농도가 증가 할수록 흡착효율은 감소하는 것을 볼 수 있다. 즉 흡착 할 수 있는 hematite 의 표면적은 일정한데 반하여 Se 의 농도가 증가하기 때문에 흡착에 한계가 있음을 보여준다.

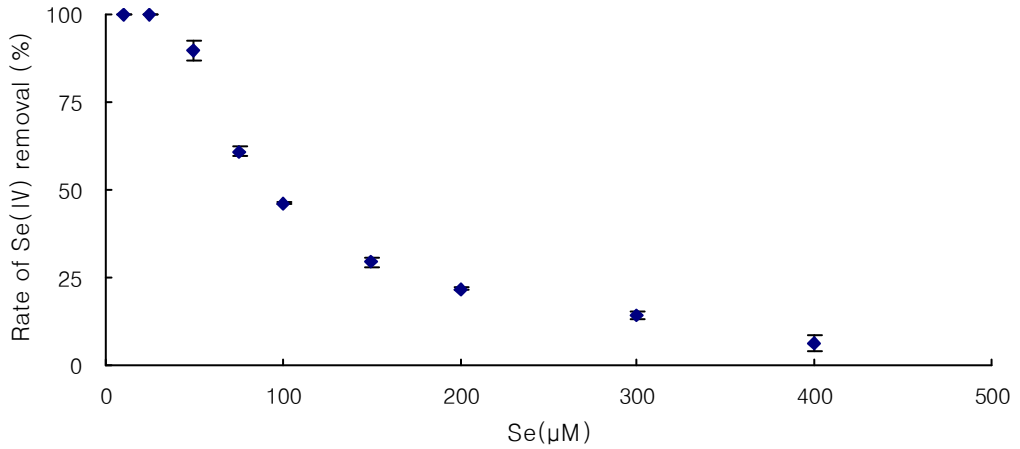


Fig. 4.6 Rate of Se(IV) removal with increasing concentration of Se(IV)

위 그래프에서 보는 바와 같이 두 번의 실험결과 오차가 그리 크지 않고 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다. 이 결과를 Langmuir 와 Freundlich 식에 적용해 본 결과 그래프는 아래와 같으며 Freundlich 식에 적합한 것을 알 수 있었다 ( $R^2 = 0.92$ ).

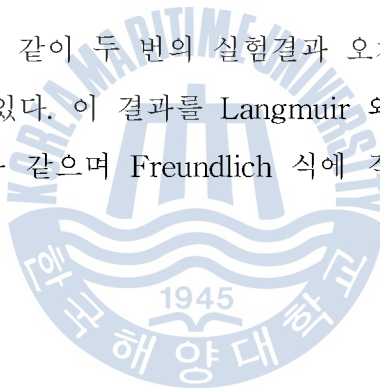


Table 4.2 Freundlich and Langmuir parameters and correlation coefficients for isotherms of Se(IV) adsorption on hematite

Freundlich			Langmuir		
m	n	R <sup>2</sup>	a	b	R <sup>2</sup>
-4.77	-0.15	0.47	31.06	-53.67	0.92

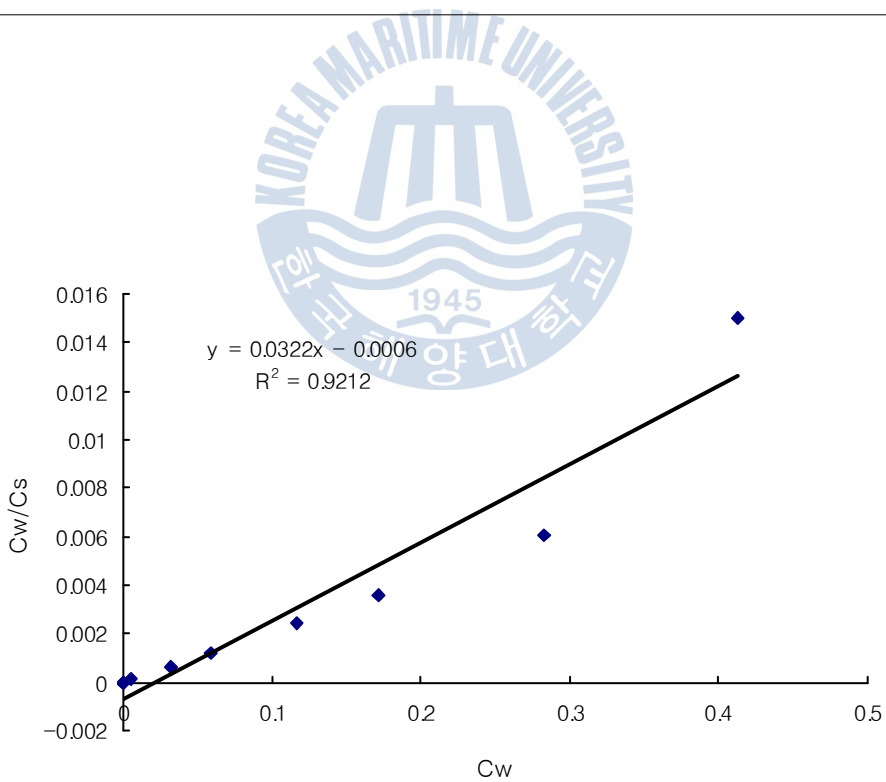


Fig. 4.7 Adsorption isotherms of Se(IV) for hematite

#### 4.2.4 pH 에 의한 영향

Se(IV) 50  $\mu$ M 과 hematite 0.08 g 의 흡착반응을 다양한 pH 4~11에서 살펴 보았다. Fig. 4.8 에서 보는 바와 같이 pH가 증가할수록 흡착이 잘 안되며 특히 pH 10이상 에서는 대부분 흡착되지 않았다.

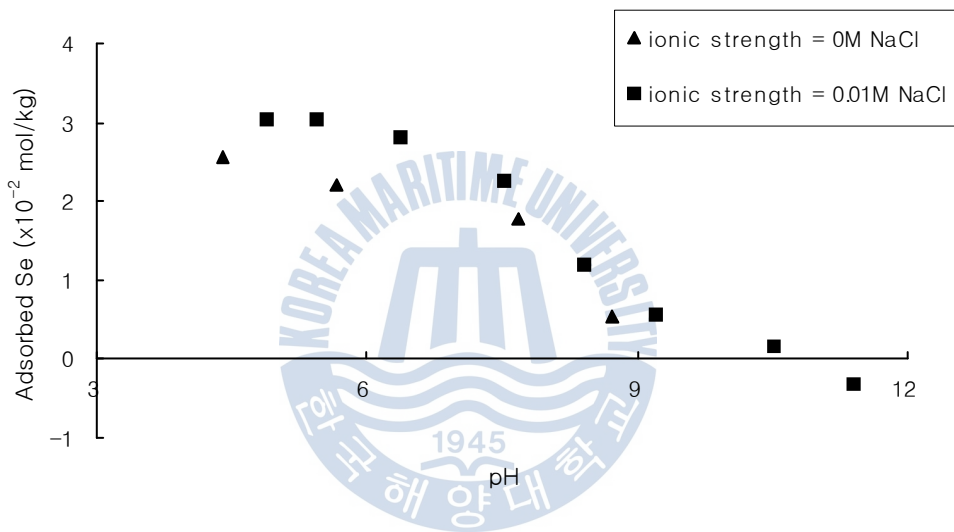


Fig. 4.8 Adsorption of Se(IV) increasing of pH

낮은 pH에서 흡착이 더 잘되는 이유는 정전기적 인력으로 설명이 된다. 전위가 0인 pH를  $pH_{pzc}$  라 하며, hematite는 약 7.2~9.5 사이의 값을 가지므로 이보다 낮은 pH에서는 표면이 양전하를 띄게 되어 음이온인 Se(IV)의 흡착률이 높아진다. 반대로 pH가 높아지면 hematite 표면이 음전하를 띄므로 마찬가지로 음이온인 Se(IV)와의 반발력으로 흡착률이 떨어지게 된다. 높은 pH 상태에서도 어느정도 흡착이 되는 것은 음전하를 띤 hematite 표면과 Se 음이온사이에 화학적 결합이 생성되거나 물리적인 결합상태의 미세입자들이 흡착된 것으로 보

인다.

이온강도의 조절여부에 따라서도 흡착률에 차이가 있었는데 이온강도를 조절해 주었을 때의 흡착률이 더 높았으며 그 차이는 pH가 낮을 때 더 크게 나타났다. 이는 hematite에 대한 셀레늄의 흡착이 outer-sphere 반응 메커니즘에 의해 진행된다는 증거이다. 앞에서 잠깐 언급한 pH 에 따른 셀레늄의 용액론적 상태를 보면 다음과 같다.

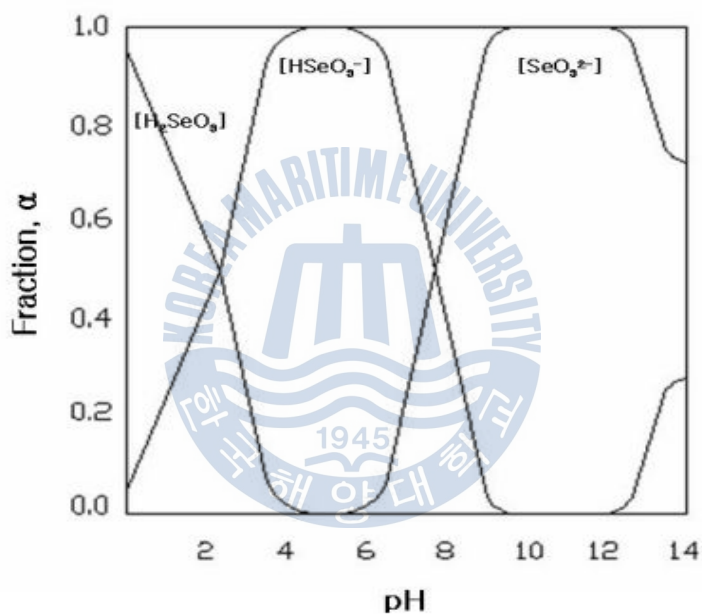
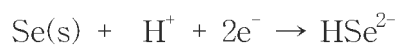
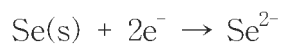
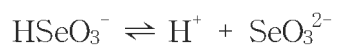
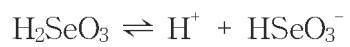
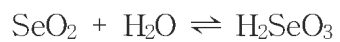


Fig. 4.9 Species distribution of Se(IV),  $C_TSe = 10^{-5}M$

위의 그림에서 보는 바와 같이 셀레늄은 pH 2 이하에서는  $H_2SeO_3$  화학종이 주를 이루고 있다. pH가 증가함에 따라  $HSeO_3^-$  가 존재하며 pH 8 이상에서는  $SeO_3^{2-}$ 만 존재하는 것을 알 수 있다(박상원and강혜정, 1999). 실험결과 위의 내용과 일치하는 것으로 보인다.

반응식은 다음과 같다.





### 4.3 Hematite에 대한 자연유기물질의 흡착반응

#### 4.3.1. HA 의 흡착반응

Hematite의 양은 0.04 g 으로 하였고 HA의 양을 최소 10 ppm에서 최대 500 ppm 까지 증가시켰다.

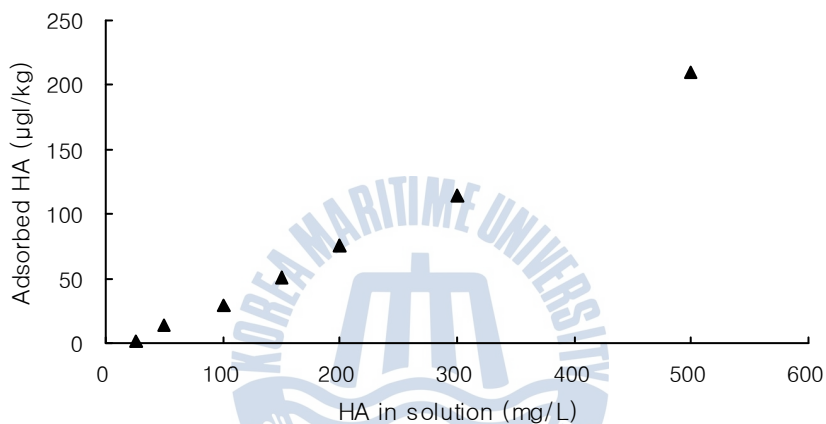


Fig.4.10 Adsorption isotherm of HA by hematite

위의 그래프에서 보는 바와 같이 HA의 양이 증가함에 따라 흡착률도 조금씩 증가하는 것을 볼 수 있다. 하지만 상대적 비율은 점점 감소하였다. 기존 연구에서도 hematite 와 humic acid 간의 전기화학적인 표면상태에 대한 연구가 많이 진행되었는데 Fe-humic 간의 다른 화합물을 생성하는 것으로 보인다 (Ramos-Tejada et al., 2003).

## 4.4 Hematite 와 셀레늄 흡착에 대한 자연유기물질의 영향

### 4.4.1 pH의 영향 - HA 유무

Hematite와 Se(IV) 의 반응에서 자연유기물질의 영향을 알아보았다. HA의 양을 100 ppm 으로 하여 실험한 결과 HA를 넣지 않았을 때보다 Se (IV)의 흡착이 떨어졌으므로 HA는 Se(IV)이 hematite에 흡착하는 것을 방해한다고 볼 수 있다. 이는 앞에 잠시 언급했던 비소-hematite-humic acid 흡착 실험결과와 동일하다. 특히 pH 가 5~7 사이에서의 차이가 높은 pH 일 때보다 컸으며 특히 pH 10~11 일때는 HA 에 따른 차이가 거의 없었다.

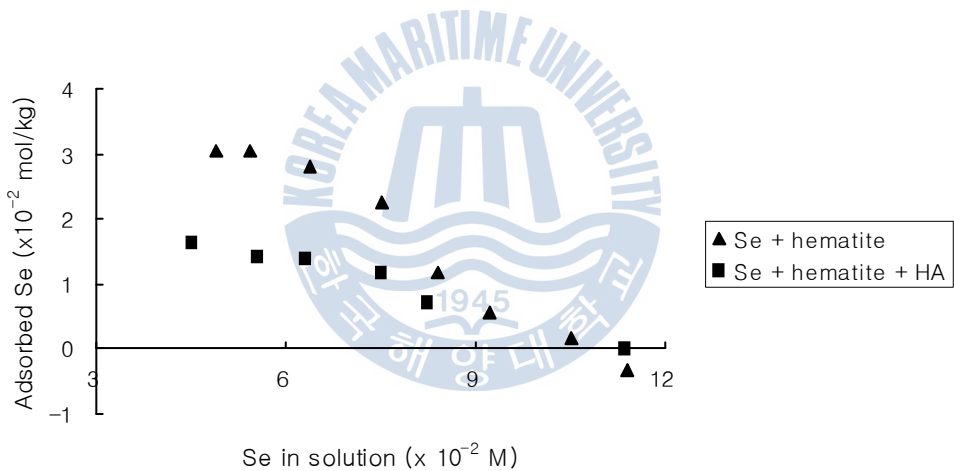


Fig. 4.11 Adsorption isotherm of Se(IV) onto HA

### 4.4.2. 다양한 HA농도에서의 셀레늄과 hematite의 흡착반응

위의 실험으로부터 얻은 결과를 토대로 HA의 양을 좀 더 세분화하여 실험한 결과 HA 양이 적을수록 Se(IV)의 흡착량이 많았으며 HA양이 많을수록 줄어드는 경향을 보였다. 이는 다른 문헌의 결과와 동일하였다.

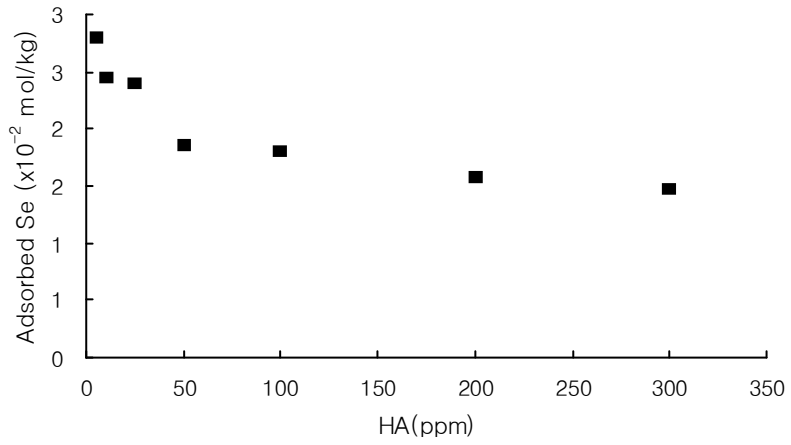


Fig. 4.12 Adsorbed Se(IV) onto HA(ppm)



## 제 5장. 결 론

고순도의 hematite를 이용하여 Se(IV)을 흡착하였으며 반응시간, 농도, pH 를 다양하게 하여 실험하였다. 또한 Se(IV)과 hematite 흡착반응에 대한 휴믹산의 영향을 알아보기 위해 HA 농도를 다양하게 하고 pH도 달리하여 실험하였다.

1. 반응 시간에 따른 실험결과 Se(IV)과 hematite의 흡착반응은 아주 빠른 시간에 일어났으며 약 10시간 정도 후에 반응이 평형상태에 도달하였다. 이것을 Kinetic 방정식에 적용해 본 결과 Parabolic diffusion 식에 가장 잘 맞았다( $R^2 = 0.971$ ).

2. Se(IV)의 농도를 달리하여 실험한 결과를 흡착등온 모델에 적용해 본 결과 Langmuir에 적합한 것으로 나타났다( $R^2 = 0.92$ ). 이는 Se(IV)이온이 hematite와 화학적으로 흡착하며, 흡착 속도는 Se(IV)의 농도와 hematite의 표면적에 비례한다는 것을 의미한다.

3. pH를 다양하게 하여 흡착반응을 살펴본 결과 hematite의  $pH_{pzc}$  값 아래의 pH 범위에서 흡착이 더 잘되었고 그보다 높은 pH에서는 현저히 흡착률이 떨어짐을 알 수 있었다. 이온강도 또한 영향을 받는 것으로 나타나 이는 outer-sphere 반응 메커니즘에 의해 진행된다는 것을 의미한다.

4. Se(IV)와 hematite반응에 자연유기물질의 영향을 살펴본 결과 HA가 존재함으로써 경쟁요소로 작용하여 hematite에 대한 Se(IV)의 흡착을 방해했으며, HA의 농도가 높을수록 흡착에 방해요소가 된다는 것을 알 수 있었다.

본 연구결과를 통해 실제 자연계에 존재하는 Se(VI)의 거동을 파악할 수 있었

고 이는 앞으로 중금속 오염토양을 대상으로 환경공학적인 처리를 할 때에도 중요한 참고자료가 될 것이라고 본다. 또한 다양한 metal oxyanion 의 반응과 거동에 대한 기초 개념 확장에 많은 도움이 될 것이라 기대한다.



## 제 6장. 참고 문헌

- 국립환경과학원, “특정수질유해물질 등의 감시체계 방안 연구”, (2006)
- 한상욱, “규가금속 회수공정 폐액중 셀레늄 제거 방법에 관한 연구”, p55-6 (2008)
- 한상욱, 박진도, 이학성, “음이온교환수지와 활성탄을 이용한 산업폐수 중 셀레늄의 흡착”, 한국환경과학회지, 18. 12 (2009)
- 박상원, 강혜정, “표면 처리한 Sea sand 를 이용한 Se(IV) 제거-Seta potential 을 통한 Fe(III)간의 반응 메카니즘 연구”, 한국환경과학회지, 8. 2 (1998)
- 김명철, “산화철 자성재료의 기술동향과 전망”, 산업연구원 연구보고서, 70 (1987)
- 권기웅, 윤병준, “단분산 헤머타이트 입자의 형태에 음이온의 첨가가 미치는 영향”, 한국화학공학회, 34. 3, p288-292 (1995)
- 강혜정, “유독 음이온 중금속 제거를 위한 흡착제 개발” pp1, 15-16, 52(1997)
- 식품의약품안전청, “식품 중 셀레늄이란”, p6-8 (2007)
- Kim, F.H., Charalambos, P., James, O.L., Modeling ionic strength effects on anion adsorption at hydrous oxide/solution interfaces. *Colloid and Interface Sci.*, 125, 717-726 (1987)
- Miquel, R., Sorption of selenium(IV) and selenium(VI) onto natural iron oxides : Goethite and hematite, *Hazard. Mater.*, 150, 279-284 (2008)
- Nao, K.I., Nakamaru, Y. Keiko, T. and Shigeo, U., Sorption behavior of

selenium on humic acid under increasing selenium concentration or increasing solid/liquid ratio, *Environ. Radioactivity*, 99, 993-1002 (2001)

Ko, I. W., Kim, J. Y. and Kim, K. W., Arsenic speciation and sorption kinetics in the As-hematite-humic acid system. *Physicochem. Eng. Aspects*, 234, 43-50 (2007)

John, J. L. and Bruce, D. H., Uranium(VI) sorption to hematite in the presence of humic acid. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 63, 2891-2901 (1999)

Stanley, E. M., Environmental Chemistry, (1994)

Guo, H., Stuben, D. and Berner, Z., Removal of arsenic from aqueous solution by natural siderite and hematite, *Geochemistry*, 22, 1039-1051 (2006)

Ko, I.W., Allen, P.D., Kim, J.Y. and Kim, K. W., Effect of contact order on the adsorption of inorganic arsenic species onto hematite in the presence of humic acid, *Hazard. Mater.*, 141, 53-60 (2006)

Hur, J. and Mark, A. S., Effects of pH and phosphate on the adsorptive fractionation of purified Aldrich humic acid on kaolinite and hematite, *Colloid and Interface Sci.*, 277, 264-270 (2004)

Allen, P. D. and Vivek, B., Adsorption of cadmium and humic acid onto hematite, *Chemosphere*, 30, 243-256 (1995)

Duc, M., Lefevre, G. and Fedoroff, M. Sorption of selenite ions on hematite, *Colloid and Interface Sci.*, 298, 556-563 (2006)

Mariana, A., Elsa, H. R. and Elsa, E. S., Structural characterization and chemical reactivity of synthetic Mn-goethites and hematites, *Chemical*

*Geology*, 231, 288-299 (2006)

Tariq, S., Zhang, Y., Benedict, C. O., William, R. F., characterization of sediment bacteria involved in selenium reduction, *Bioresource Rechnology*, 97, 1041-1049 (2006)

Chan, Y. R., Kuan, W. H., Chen, T. U. and Wang, M. K., Adsorption mechanism of selenate and selenite on the binary oxide systems, *Water Res.*, 43, 4412-4420 (2009)

James, R. R., Wasserman, E. and Andrew, R. F., Molecular modeling of the surface charging of hematite II. Optimal proton distribution and simulation of surface charge versus pH relationships, *Surface sci.* 424, 28-35 (1999)

Liy, H., Yu, W. and Sun, Y.H., The Formation of hematite from ferrihydrite using Fe(II) as a catalyst, *Molecular Catalysis A: Chemical*, 226, 135-140 (2005)

Jeffrey, G. C., Zhang, Z., Paul, F. and Michael, J.B., Inner-sphere adsorption geometry of Se(IV) at the hematite(100)-water interface, *Colloid and Interface Sci.*, 297, 665-671 (2006)

Seby, F., Potin-Gautier, M., Giffaut, E., Borge, G. and Donard, O. F. X., A critical review of thermodynamic data for selenium species at 25°C, *Chemical Geology*, 171, 173-194 (2001)



## 감사의 글

이 논문이 나오기까지 너무 많은 분들이 도움을 주셨지만 가장 먼저 제 지도교수님이신 김명진 교수님께 감사하다는 말씀을 드리고 싶습니다. 제가 교수님을 만난 건 정말 행운이라고 말하고 싶습니다. 실험기구의 이름조차 알지 못했던 저를 다독여가며 때론 혼을 내기도 하시며 참 많은 가르침을 주셨습니다. 지식 뿐 만 아니라 인생 선배로서 참 배울점이 많으신 김명진 교수님 다시한번 감사드립니다. 그리고 항상 좋은 말씀 많이 해주시고 격려해주신 김인수 교수님, 늘 열정적으로 강의하시는 고성철 교수님, 수업을 많이 들진 못했지만 늘 존경하는 송영채 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

부모님. 이 단어는 제게 있어 너무 조심스럽고 또 죄송스러운 마음이 들게 하는 말입니다. 어린 제 고집에 일찍부터 고향을 떠나 걱정만 시켜드리고 대학원까지 진학하는 바람에 제대로 호강한번 못시켜드려서 항상 죄송했습니다. 하지만 늘 곁에서 믿어주시고 용기를 주시고 때론 정신이 번쩍 들게끔 혼도 내주셔서 제가 여기까지 올 수 있었습니다. 아버지 그리고 어머니, 너무 감사드리고 사랑합니다. 그리고 때론 친구 같기도 하지만 늘 믿음직스러운 오빠, 조금 더 힘내서 꿈을 이루었으면 좋겠습니다.

선배로서, 때론 친근한 오빠로서 너무나 잘 챙겨주셨던 태석오빠와 영철오빠, 미회언니 너무 고맙습니다. ( 계모임 만듭시다! >< ) 대학원 입학과 동시에 겪어야 했던 많은 일들을 함께해준 동기 염재, 조교이자 친구로 조언을 아끼지 않은 난경이 에게도 너무 고맙습니다. 제가 힘들었던 시기에 실험실에 들어와 가족 같은 분위기를 만들어준 세영이와 성수에게도 너무 고마운 마음이 듭니다. 이제 시작이지만 충분히 잘 할 수 있다는 격려의 말도 하고 싶습니다. 또한 멀리 있지만 늘 함께해준 베프 현지, 대학생활에서 빼놓을 수 없는 제 친구들 혜영이, 자영이, 조여사 에게도 감사의 말을 전합니다. 다들 건강하시고 다시 한번 고맙습니다.