

## 황철석, 마그네슘 산화물과 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착특성

강문자<sup>†</sup> · 이석우\* · 한필수

한국원자력연구소

\*성균관대학교 화학과

(2001년 5월 10일 접수, 2001년 7월 2일 채택)

## Adsorption Characteristics of Iodide on Pyrite, Magnesium Oxide and Mg/Al LDH

Mun Ja Kang<sup>†</sup>, Seog Woo Rhee\* and Pil Soo Hahn

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

\*Department of Chemistry, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received 10 May 2001; accepted 2 July 2001)

### 요 약

유해물질인 요오드 음이온에 대한 흡착특성이 높은 물질을 찾기 위해 여러 종류의 광물과 산화물에 대해 흡착실험을 회분식으로 실시하고 이들의 흡착특성을 비교해 보았다. 문헌조사와 예비 흡착실험결과로부터 황철석, 마그네슘 산화물과 소성된 Mg/Al Layered Double Hydroxide가 요오드 음이온에 대해 비교적 좋은 흡착특성을 나타냄을 알 수 있다. 황철석과 마그네슘 산화물의 경우 흡착제의 농도가 일정할 때 초기 요오드 농도가 증가함에 따라 흡착된 요오드의 농도는 증가하였다. 그리고 이들 물질에 대한 요오드 음이온의 흡착특성은 Freundlich 흡착등온선 형태를 따름을 알 수 있다. 소성된 Mg/Al LDH의 경우는 이산화탄소가 배제된 조건에서 흡착실험을 진행시켰는데 황철석과 마그네슘 산화물에 비해 흡착량이 큼을 알 수 있었다. 그리고 소성된 LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착등온선은 Langmuir 형태를 나타내고 이때 얻어진 최대흡착량은  $3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$ 이며  $K_{ads}$ 는  $7.1 \times 10^3$ 이다. 소성된 LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착은 소성된 LDH의 재구성 반응에 의한 것이며 이는 2단계의 이온교환 과정을 포함한다. 수용액중에 존재하는 탄산이온이 요오드 음이온의 흡착에 미치는 영향을 황철석, 마그네슘 산화물과 Mg/Al LDH에 대해 확인해 보면 황철석과 마그네슘 산화물에 요오드 음이온이 흡착될 때는 탄산이온의 방해가 받지 않고 소성된 LDH의 경우는 탄산이온의 농도가 높을 때 요오드 음이온의 흡착퍼센트가 크게 감소됨을 알 수 있다.

**Abstract** – To find out the materials having a high adsorption capacity for iodide anion, the adsorption characteristics of iodide on minerals, rock and oxide compounds were investigated and compared by batch experiments. Pyrite, magnesium oxide and calcined Mg/Al LDH are found as good adsorbents for iodide from literature survey and preliminary experiments. When the amount of pyrite or magnesium oxide was constant, the adsorbed amount was increased with initial iodide concentration. The adsorption characteristics of iodide on pyrite or magnesium oxide is represented by Freundlich adsorption isotherm. The adsorption experiments on calcined Mg/Al LDH were performed under the conditions excluding carbon dioxide. The adsorbed amount of iodide on the calcined LDH was higher than that on pyrite or magnesium oxide. The adsorption characteristics of iodide on the calcined LDH is described by Langmuir adsorption isotherm. The maximum adsorbed amount of iodide on the calcined LDH and  $K_{ads}$  of adsorption reaction, resulted from adsorption isotherm, are  $3.8 \times 10^{-3} \text{ mol/g}$  and  $7.1 \times 10^3$ , respectively. The adsorption of iodide on the calcined LDH is caused by the reconstruction reaction of the calcined LDH and this reaction includes a two-step ion-exchange process. The influence of carbonate anions of the aqueous solution in the adsorption of iodide on pyrite, magnesium oxide and calcined Mg/Al LDH was also investigated. The adsorbed percent of iodide on pyrite or magnesium oxide in the presence of  $\text{HCO}_3^-$  is similar to that in the absence of  $\text{HCO}_3^-$ . However, the adsorbed percent of iodide on the calcined LDH decreased sharply with the concentration of  $\text{HCO}_3^-$ .

Key words: Iodide, Pyrite, Magnesium Oxide, Mg/Al LDH, Adsorption

<sup>†</sup>E-mail: munkang@kaeri.re.kr

## 1. 서 론

방사성 폐기물과 산업 폐기물에 포함되어 있는 유해물질 중에서 테크네튬, 요오드, 크롬 등은 용액상에서 음이온으로 존재하는 핵종이나 금속인데, 이들 유해 음이온의 거동 및 특성은 양이온들과 상당히 다르기 때문에 여러 사람들의 관심의 대상이 되고 있다[1-3]. 방사성 폐기물은 여러 공정의 처리과정을 거쳐 최종적으로 지하환경에 저장하여 격리시키고 있는데, 처리과정에서는 음이온 핵종들을 효과적으로 분리시킬 수 있으며 2차 처리에 어려움이 없는 물질이 필요하다. 그리고 지하환경에 격리시에는 지하수의 접촉이나 핵종의 유출을 막기 위하여 점토물질의 방벽을 설치하게 되는데[4], 이들 점토물질은 양이온 교환특성만 있어 음이온들은 유출을 막기가 매우 어렵다[5-7]. 테크네튬과 요오드는 수용액상에서 용해도가 매우 클 뿐만 아니라 반감기가 수십에서 수백만년으로 매우 길어 환경적인 측면에서도 고려해야 할 중요한 핵종이다. 크롬은 철강 산업이나 도금, 염색 공정에 주로 사용되며 수용액상에서 음이온인 6가 크롬은 매우 유해하다. 이러한 유해 음이온을 분리하거나 흡착시키기에 적절한 물질에 대한 관심이 높아져 관련된 연구가 진행되어 왔다[6-8].

요오드 음이온에 대해 흡착특성을 나타내는 물질로는 황이나 구리 함유 물질, 수은이나 납 함유 물질이 주로 연구의 대상이 되고 있다. 이 중에서 황철석(pyrite), 황동석(chalcopyrite), 방연석(galena)과 같은 광물과  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$ 와 같은 화합물이 높은 흡착특성을 나타낸다고 보고되었다[9, 10]. 그리고 수은을 함유하는 티에만나이트(tiemannite)와 진사(cinnabar)도 요오드 음이온에 대해 높은 분배계수값을 나타내었다[11, 12]. 그러나 구리화합물과 납을 함유하는 암석인 방연석과 수은을 함유하는 티에만나이트나 진사와 같은 광물이 흡착제로 사용될 때는 이들 금속속에 의한 오염이 발생하므로 바람직하지 않다. 한편 광물이나 암석 등의 자연물질의 단점을 보완하면서 음이온에 대해 높은 흡착특성을 나타내는 합성물질로 지르코늄 산화물과 알루미늄 산화물 등의 가수 산화물들이 알려져 있으며[6], 최근에는 합성 점토광물인 층상 이중수산화물(layered double hydroxide)이 음이온 흡착제로 이용가능하다고 보고되고 있다[13, 14].

음이온성 점토(anionic clay minerals)는 음이온 교환이 가능한 물질로 자연중에 소량 분포하지만 비교적 특성은 잘 알려져 있지 않다. 대표적인 음이온 점토물질은 히드로탈사이트(hydrotalcite)이며 이와 유사한 물질을 층상 이중수산화물(LDH)이라고 부른다. LDH는 brucite의 기본구조에서  $\text{Mg}^{2+}$ 가 3가의 양이온인  $\text{Al}^{3+}$ 로 치환되면서 층에 양전하가 생성되고 이들 양전하가 중성이 되기 위해 층간에  $\text{CO}_3^{2-}$ 와  $\text{H}_2\text{O}$ 가 삽입되어 있는 구조를 가지고 있다[15]. LDH의 일반식은  $[(\text{M}^{2+})_{1-x}(\text{M}^{3+})_x(\text{OH})_2]^{x+}[(\text{A}^n-)_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}]^{x-}$ 이며 2가 금속, 3가 금속, 층간의 음이온과 x값(전체 금속중의 3가 금속의 양)을 다양하게 변화시킨 여러 종류가 합성되어 보고되었다[16]. 히드로탈사이트의 경우는 화학식이  $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16} \cdot \text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 인데 2가 금속은 Mg, 3가 금속은 Al이며 층간의 음이온은  $\text{CO}_3^{2-}$ , x값은 0.25값인 화합물이며[17] Mg/Al LDH로 간단히 나타낼 수 있다.

음이온 점토는 2-5 meq/g의 높은 음이온 교환능을 가지며 층간에 있는 음이온은 다른 음이온으로 쉽게 교환된다[13, 18]. 그리고 이들 물질은 20-120  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 넓은 표면적을 가지며 실험실에서 쉽게 합성이 된다는 장점을 가지고 있다[17, 19]. 한편 LDH의 중요한 성질 중의 하나는 열에 대한 안정성이 낮다는 것인데, 200°C이하에서는 층간에 있는 물이 완전히 없어지고 450-500°C로 가열하면  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 이산화탄소로 제거되어  $\text{Mg}_{1-x}\text{Al}_x\text{O}_{1+x/2}$ 의 화학식을 갖는 혼합 산화물(mixed oxide)로 바뀐다[20, 21]. 가열에 의한 이러한 과정을 LDH의 소성(calcination)이라 하지만 소성된 LDH의 구조와 화학적 특성은 아직 많이 알려져 있지 않다. 소성된 LDH의 가장 중요한 특징은 기억효과(memory effect)로 소

성된 LDH가 소성되기 전의 LDH의 층구조를 기억해서 다시 재구성(reconstruction) 된다는 것이다[21, 22]. 기억효과는 소성된 LDH의 조성에 따라 달라지며 이들 조성은 LDH의 소성온도에 따라 변한다. 소성된 LDH가 수용액에서 전해질과 접촉하면 LDH의 층사이의 공간을 전해질 용액의 음이온이 차지하면서 층구조가 재구성된다. 이러한 재구성 반응은 소성된 LDH를 사용하여 용액중의 음이온을 흡착하는 것이 가능하도록 함을 알 수 있고 이러한 특성은 폐기물 중에 있는 유해성 음이온의 흡착에 매우 유용하다[14, 23].

본 연구에서는 문헌조사를 통해[24] 음이온에 대해 흡착특성을 갖는 물질로 황철석, 황동석, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 소성된 Mg/Al LDH와 활성탄을 우선적으로 정하고 이들에 대해 요오드 음이온과의 예비 흡착실험을 실시하였다. 그리고 황철석과 마그네슘 산화물, 소성된 LDH에 대해서는 시간변화에 따른 흡착정도, 흡착등온선, 흡착메카니즘 등을 살펴보고 비교해 보았다. 그리고 요오드 음이온의 흡착반응시 용액에 존재하는 탄산이온의 영향을 함께 살펴 보고자 하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 실험재료

실험에 사용된 음이온 흡착제는 황철석, 황동석, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 소성된 Mg/Al LDH와 활성탄으로 황철석과 황동석은 미국의 WARD'S Nat. Sci. Est., Inc.에서 공급된 암석을 분쇄하여 0.3 mm 이하 크기의 것을 준비하였고 마그네슘과 지르코늄 산화물은 Aldrich사에서 제공된 시약(99%)을 사용하였다. Mg/Al LDH는 실험실에서  $\text{MgCl}_2$ 와  $\text{AlCl}_3$ 의 용액에 NaOH와  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 를 첨가하는 침전법으로 합성된 것으로 Mg/Al LDH의 합성방법과 이들 물질에 대한 원소분석, 분광학적 특성과 열분석 결과는 이미 보고된 바 있다[25]. 그리고 흡착실험에 사용한 LDH는 층간이온이  $\text{CO}_3^{2-}$ 이며 x값이 0.25가 되도록 합성한 Mg/Al LDH를 소성한 것이다. Mg/Al LDH의 소성은 머플로에서 560°C를 유지하여 3시간동안 진행시켰다. 그리고 활성탄은 동양화학에서 공급된 것으로 분말형을 사용하였다. 요오드 용액은 Aldrich사에서 제공된 NaI(99.5%)를 사용하여  $10^{-8}$ 에서  $10^{-2}$  mol/L로 농도를 변화시키면서 제조하였고 NaI형태의 방사성 동위원소인 I-125(DuPont NEN)를 추적자로 사용하였다. 이때 I-125용액은  $4.6 \times 10^{-6}$  M 농도를 6-10 ul 씩 요오드 용액에 첨가하였다.

### 2-2. 실험방법

여러 흡착제에 대한 예비 흡착실험은 대기상태, 즉 공기중 산소와 이산화탄소가 용액과 접촉할 수 있는 조건에서 실시하였다. 농도를 조절 한 요오드 용액에 일정량의 고체인 흡착제를 첨가하고 25±0.5°C로 유지되는 물중탕에서 진동하여 흡착제와 요오드 용액을 반응시켰다. 예비 실험에서는 초기 농도가  $1 \times 10^{-6}$ 과  $1 \times 10^{-4}$  mol/L인 요오드 용액 100 ml에 황철석은 0.12 g, 황동석은 0.18 g, 마그네슘 산화물은 0.04 g, 지르코늄 산화물은 0.12 g으로 모두  $1 \times 10^{-2}$  mol/L씩 반응시켰다. 그리고 활성탄은 0.001 g/ml, 소성된 Mg/Al LDH는  $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L을 반응시켰다.

황철석에 대한 흡착실험은 대기상태에서 실시하였고 마그네슘 산화물은 대기상태와 이산화탄소를 배제시킨 조건에서, 소성된 Mg/Al LDH의 경우는 주로 이산화탄소를 배제시킨 조건에서 회분식으로 실시하였다. 대기상태의 실험에서는 플라스틱 용기에 농도를 조절 한 요오드 용액과 일정량의 흡착제를 첨가하고 25±0.5°C로 유지시키며 진동하여 반응시켰다. 그리고 용액중에 있는 이산화탄소를 배제시킨 조건의 실험은 Fig. 1에서 나타난 장치를 이용하여 수행하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 흡착반응 용기는 향온이 되는 물을 통과시켜 25±0.5°C를 유지시켰고 반응전의 요오드 용액은 pH를 6이하로 조절 한 뒤 2일동안 질소를 통과시켜 산소와 이산화탄소를 제거하였고 반응 중에도 계속 질소를 용

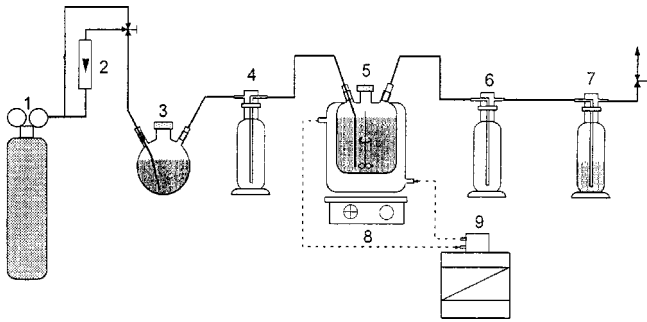


Fig. 1. Schematic diagram of a sorption reactor with inert atmosphere and constant temperature.

1. Argon canister
2. Gas flow controller
3. Flask with  $10^{-5}$  M HCl solution
4. Gas washing bottle(empty)
5. Sorption reactor
6. Gas washing bottle(empty)
7. Gas washing bottle(0.05 M NaOH)
8. Magnetic stirrer
9. Water circulator

액에 통과시켰다. pH측정과 시료채취 때에는 질소를 높은 유량으로 흘러 공기의 접촉을 막았다. 그리고 교반기를 이용하여 용액과 흡착제를 반응시켰다. 흡착시간 경과에 따른 실험의 경우는 반응용액 100 ml를 준비하여 황철석은 0.12 g, 마그네슘 산화물 0.04 g으로  $1 \times 10^{-2}$  mol/L가 되도록 반응시켰다. 흡착등온선 실험의 경우는 요오드 용액은 30 ml를 준비하여 황철석은 0.18과 0.36 g으로  $5.4 \times 10^{-2}$ 과  $1.1 \times 10^{-1}$  mol/L가 되도록 하였고 마그네슘 산화물은 0.06과 0.12 g으로  $5.4 \times 10^{-2}$ 과  $1.1 \times 10^{-1}$  mol/L가 되도록 반응시켰다. 그리고 이산화탄소를 배제시킨 조건에서 마그네슘 산화물에 대한 흡착실험은 요오드 용액 100 ml에 흡착제 0.04와 0.20 g으로  $1.0 \times 10^{-2}$ 과  $5.0 \times 10^{-2}$  mol/L가 되도록 반응시켰다. 소성된 Mg/Al LDH의 흡착실험은 Fig. 1에 나타난 용기에 요오드 농도를  $1.8 \times 10^{-5}$ 에서  $5.3 \times 10^{-2}$  mol/L까지 변화시키면서 500 ml를 준비하고 용액의 pH는 6.0이하로 조절하였다. 용액중에 존재하는 이산화탄소를 제거한 뒤 0.2 g( $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L)의 소성된 LDH를 첨가하여 반응시킨다. 황철석, 마그네슘 산화물과 소성된 LDH의 경우 모두 반응 후 7일동안 흡착시킨 후 시료채취를 하였다. 평형에 도달한 용액과 흡착제의 현탁액에서 시료는 3 ml씩 채취하여 주사기와 0.45  $\mu$ m의 셀룰로오스 아세테이트 재질의 필터(Corning 21053-25)를 사용하여 흡착제와 용액을 분리하였다. 탄산이온의 영향을 알아보기 위한 실험은 요오드 농도가  $1 \times 10^{-6}$ 과  $1 \times 10^{-4}$  mol/L인 용액에 탄산이온의 농도가  $1 \times 10^{-4}$ 과  $1 \times 10^{-2}$  mol/L가 되도록  $\text{NaHCO}_3$ (Aldrich사, 99%)를 첨가한 후 흡착제와 반응시켰다. 황철석과 마그네슘 산화물, 소성된 LDH는 시간 경과 실험에서와 같은 농도를 사용하였고 시료채취와 용액과 흡착제의 분리과정도 같은 방법을 사용하였다.

분리된 상정액의 요오드 농도는 low-energy NaI 계측기(Bicron)와 spectroscopy amplifier(Canberra 2024)를 사용하여 I-125의 35.5 keV의  $\gamma$  에너지를 측정하였다. 그리고 초기용액의 요오드 농도는 I-125 추적자를 넣기 전에 채취하여 HPLC(Dionex 4500I)로 분석하였다. 광물에 흡착된 요오드 농도는 반응전 용액의 농도에서 반응 후 용액에 남아있는 농도의 차이로 계산하였다. 반응 전후 용액의 pH는 복합 유리전극(Metrohm 6.0180.010)을 사용하여 측정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3-1. 여러 물질에 대한 예비 흡착실험

황철석, 황동석, 마그네슘 산화물, 지르코늄 산화물, 소성된 Mg/Al LDH와 활성탄에 대한 요오드 음이온의 흡착특성을 살펴본 결과를 Table 1에 나타내었다. 흡착제의 농도는 소성된 LDH와 활성탄의 경우를 제외하고는  $1.0 \times 10^{-2}$ - $1.1 \times 10^{-2}$  mol/L로 고정시켰고 초기 용액의 요오드 농도는  $1.0 \times 10^{-6}$ - $1.1 \times 10^{-6}$  mol/L와  $1.0 \times 10^{-4}$ - $1.1 \times 10^{-4}$  mol/L의 두 가지 조건으로 변화시켰다. 여러 종류의 흡착제에 흡착된 요오드의 양을 초기 요오드 농도에 대한 퍼센트로 나타내었고 용액의 pH도 Table 1에 비교하였다. 요오드 농도가  $1.0 \times 10^{-6}$ - $1.1 \times 10^{-6}$  mol/L일 때 황철석에 흡착된 요오드는 초기 요오드 농도의 10.6%, 황동석은 3.3%, 마그네슘 산화물은 12.4%이며 지르코늄 산화물은 10.2%이었다. 요오드 농도가  $1.0 \times 10^{-4}$ - $1.1 \times 10^{-4}$  mol/L인 흡착실험결과를 비교해 보아도 황을 포함하는 암석으로는 황철석의 흡착퍼센트가 황동석보다 좋으며, 산화물로는 마그네슘 산화물이 지르코늄 산화물보다 요오드에 대해 높은 흡착특성을 나타냄을 알 수 있다. 소성된 LDH의 경우는 흡착제의 농도가  $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L로 다른 흡착제보다 낮으며 초기 요오드 농도가 높아도 79.1%의 흡착률을 나타내어 용액중에 존재하는 대부분의 요오드 음이온이 흡착됨을 알 수 있다. 활성탄의 경우는 반응한 흡착제를 mol/L로 환산하는데 어려움이 있어 정량적인 비교를 하기 어려우며 유기물이라는 특성이 있다. 흡착반응후 용액의 pH변화를 살펴보면, 반응전 요오드 용액의 pH는 6.2와 7.6사이의 값이었으나 황철석과 지르코늄 산화물의 경우는 4.5에서 4.8사이의 값으로 pH가 낮아지는 특성이 있으며 황동석과 마그네슘 산화물의 경우는 9.1에서 10.5사이의 값으로 알칼리 쪽으로 변화하는 특성이 있다. 그리고 소성된 LDH의 경우는 초기 용액의 pH를 6이하로 조절하였으나 흡착반응후 11부근까지 pH가 증가하여 용액중의 산을 소비하고 강한 알칼리 용액이 됨을 알 수 있었다. 이들 예비 흡착실험결과를 기초로 하여 황철석과 마그네슘 산화물, 소성된 LDH에 대해 여러 가지 조건에서 흡착특성의 변화를 살펴보고자 한다.

#### 3-2. 황철석에 대한 요오드 음이온의 흡착

흡착제와 용액의 반응시간이 경과함에 따른 황철석에 대한 요오드 음이온의 흡착정도와 용액의 pH변화를 Fig. 2에 나타내었다. 이들 결과는

Table 1. Preliminary experiments of  $\text{I}^-$  adsorption on pyrite, chalcopyrite, MgO,  $\text{ZrO}_2$ , calcined LDH and activated carbon

Sorbent	Sorbent concentration(mol/L)	Concentration of initial $\text{I}^-$ (mol/L)	% of sorbed $\text{I}^-$	pH of soln.
Pyrite	$1.11 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-6}$	10.6	4.8
	$1.09 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-4}$	5.5	4.7
Chalcopyrite	$1.02 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-6}$	3.3	9.1
	$1.02 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-4}$	3.2	9.1
MgO	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-6}$	12.4	10.5
	$1.06 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-4}$	4.5	10.5
$\text{ZrO}_2$	$1.03 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-6}$	10.2	4.5
	$1.03 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-4}$	0.05	4.5
Calcined Mg/Al LDH	$1.19 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-4}$	79.1	11.5
Activated carbon	0.001 g/ml	$1.04 \times 10^{-4}$	12.8	7.4

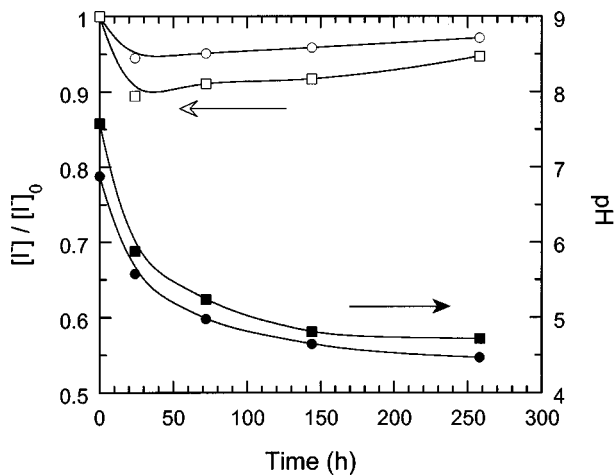


Fig. 2. Change of adsorbed iodide and pH as a function of time in the  $I^-$  adsorption on pyrite(pyrite concentration of  $1.1 \times 10^{-2}$  mol/L,  $\circ$ - $\circ$ :  $I^-$  concentration of  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L,  $\square$ - $\square$ :  $I^-$  concentration of  $1.02 \times 10^{-6}$  mol/L).

용액중의 요오드 농도를 초기 요오드 농도에 대한 비로 나타낸 것인데, 반응후 1일 정도 지나면 용액중 요오드 농도가 최소가 되었다. 즉, 1일 정도면 흡착된 농도가 최대가 되었다가 시간이 지나면서 흡착된 양이 조금씩 감소함을 알 수 있다. 초기 요오드 농도가  $1.02 \times 10^{-6}$  mol/L의 경우는 최대로 11% 정도가 흡착하며  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L의 경우는 6% 정도가 흡착되었다. 초기 요오드 용액의 pH는 6.9와 7.6의 값이었다가 황철석과 반응 후에 계속 떨어져 4.5정도로 유지됨을 알 수 있다. 시간이 경과함에 따라 용액중 요오드 농도가 서서히 증가하는 것을 확인하기 위해 시간당 요오드 농도의 변화( $\Delta C/\Delta t$ )를 계산해 보았다. 초기 요오드 농도가  $1.02 \times 10^{-6}$ 과  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L의 경우 각각 시간당 농도변화는  $3.5 \times 10^{-10}$ 과  $1.3 \times 10^{-8}$  mol/L이하이므로 무시할 정도의 농도임을 알 수 있다. 그러므로 흡착반응후 24시간이 경과한 후에는 거의 평형에 도달 하였으므로 볼 수 있다.

황철석에 대한 요오드 음이온의 흡착특성을 황철석의 농도를  $1.1 \times 10^{-2}$ ,  $5.4 \times 10^{-2}$ 과  $1.1 \times 10^{-1}$  mol/L로 각각 고정시켰을 때 초기 요오드 농도를 변화시키면서 살펴보았는데, 초기의 요오드 농도, 평형에서의 용액중의 요오드 농도와 황철석에 흡착된 요오드 농도, 초기 pH, 평형에서의 pH를 각각 Table 2에 정리하였다. 이때 흡착된 요오드 농도는 초기 농도에서 평형 농도를 뺀 값에 해당한다. 이들 결과를 살펴보면 황철석의 농도가 일정할 때 초기 요오드 농도를 증가시키면 흡착된 요오드 농도도 대체로 증가함을 알 수 있다. 그리고 초기 요오드 농도  $1.02 \times 10^{-8}$  mol/L로 매우 낮은 경우는 흡착된 농도가 상대적으로 높음을 알 수 있다. 이들 흡착된 농도를 초기 요오드 농도에 대한 퍼센트로 살펴

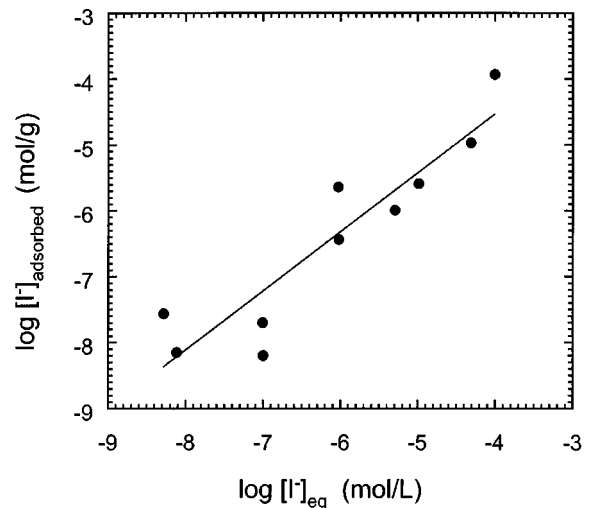


Fig. 3. Iodide concentration adsorbed on pyrite as a function of equilibrium iodide concentration.

보면 초기 요오드 농도가  $1.02 \times 10^{-8}$  mol/L의 경우는 24.9와 48.8%가 흡착되었고 나머지 농도에서는 모두 흡착된 퍼센트가 2.2에서 8.3사이의 값이었다. 그리고 흡착 후 용액의 pH는 농도와 상관없이 3.6과 4.8사이의 값으로 일정하였다.

흡착제의 농도를 고정시키고 요오드의 농도를 변화시킨 실험결과를 용액중에 존재하는 요오드의 농도에 대한 흡착제 1 g에 대해 흡착된 요오드의 농도로 도식화하여 Fig. 3에 나타내었다. 흡착등온선을 살펴보기 위해 용액중 요오드 농도와 흡착된 농도 모두 log 값으로 표시하였다. 이들 흡착실험결과를 Freundlich 흡착등온선 형태로 나타내면 평형에서의 관계식은 다음과 같이 표현된다[26, 27].

$$\log q = \log K_F + 1/n \log C$$

여기서  $q$ 는 황철석에 흡착된 요오드 양이며  $C$ 는 용액중에 존재하는 요오드의 평형 농도이다. 그리고  $K_F$ 와  $n$ 은 실험으로부터 결정되는 상수인데  $K_F$ 는 Freundlich 상수이며  $n$ 은 선형의 정도를 나타낸다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 이들 흡착실험결과를 Freundlich 흡착등온선으로 나타낼 수 있으며 직선 상관관계에서 약간 벗어난 실험결과들도 있음을 알 수 있다. 얻어진 직선식으로부터 구한  $K_F$ 는 약 0.11이며  $n$ 은 약 1.12로 결정되었다. 그리고 상관계수  $r^2$ 은 0.92이었다.

황철석은 황동석, 방연석, 진사 등과 같이 대표적인 황을 함유한 광물로 이황화철( $FeS_2$ )이 주된 성분이다. S. Fried 등은 구리와 황을 포함하는 암석이나 광물은 테크네튬이나 요오드 음이온과 강하게 흡착하는 특성이 있으며 요오드 음이온의 흡착반응은 공침전되거나 광물의 결정구

Table 2. Experimental results of  $I^-$  adsorption on pyrite

[pyrite] <sub>0</sub> (mol/L)	[I <sup>-</sup> ] <sub>0</sub> (mol/L)	[I <sup>-</sup> ] <sub>eq</sub> (mol/L)	[I <sup>-</sup> ] <sub>adsorbed</sub> (mol/L)	pH <sub>0</sub>	pH <sub>eq</sub>
$1.11 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$9.39 \times 10^{-7}$	$8.51 \times 10^{-8}$	7.6	4.8
$1.09 \times 10^{-2}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$9.97 \times 10^{-5}$	$4.32 \times 10^{-6}$	6.9	4.7
$5.43 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-8}$	$5.22 \times 10^{-9}$	$4.98 \times 10^{-9}$	7.1	4.0
$5.44 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-7}$	$9.87 \times 10^{-8}$	$3.66 \times 10^{-9}$	6.9	3.8
$5.43 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$9.58 \times 10^{-7}$	$6.64 \times 10^{-8}$	6.2	3.8
$5.44 \times 10^{-2}$	$5.28 \times 10^{-6}$	$5.09 \times 10^{-6}$	$1.86 \times 10^{-7}$	6.3	3.8
$5.44 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$1.03 \times 10^{-5}$	$4.72 \times 10^{-7}$	6.0	3.8
$5.43 \times 10^{-2}$	$5.10 \times 10^{-5}$	$4.90 \times 10^{-5}$	$1.96 \times 10^{-6}$	6.1	3.8
$1.07 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-8}$	$7.66 \times 10^{-9}$	$2.54 \times 10^{-9}$		3.6
$1.07 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-7}$	$1.00 \times 10^{-7}$	$2.29 \times 10^{-9}$		3.6

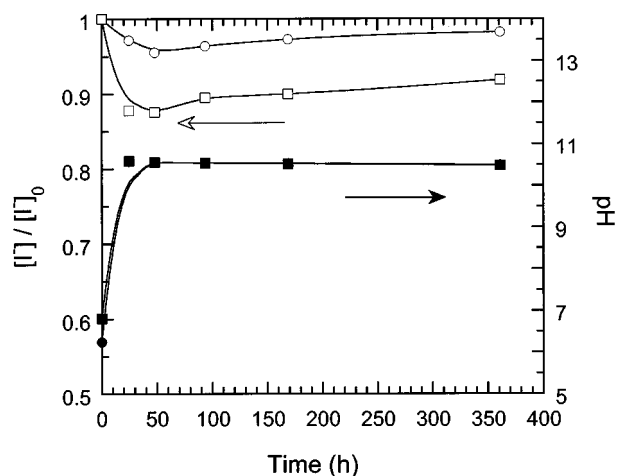


Fig. 4. Change of adsorbed iodide and pH as a function of time in the  $\Gamma^-$  adsorption on magnesium oxide ( $\text{MgO}$  concentration of  $1.1 \times 10^{-2}$  mol/L,  $\circ$ ;  $\Gamma^-$  concentration of  $1.04 \times 10^{-4}$  mol/L,  $\square$ ;  $\Gamma^-$  concentration of  $1.02 \times 10^{-6}$  mol/L).

조에 끼어 드는 (incorporation) 과정을 거치는 것으로 흡착메카니즘을 제시하였다[10]. Oscarson 등은 황화수은( $\text{HgS}$ )이 주된 성분인 진사와 요오드 음이온과의 흡착실험을 실시하고 반응후 얻은 진사를 분말 X선 회절 방법으로 분석하였다. 그 결과 진사와 요오드 음이온이 반응한 후 불용성의 요오드 화합물인  $\text{Hg}_2\text{I}_2(\text{s})$ 가 생성됨을 확인하였고 이로 인해  $\Gamma^-$ 의 농도가 조절된다고 설명하였다[28]. 그러나 철이 함유된 황철석의 경우  $\text{FeI}_2$ 가 얻어질 것으로 예상할 수 있는데  $\text{FeI}_2$ 는 용해도가 크므로 침전이 되지 않음을 알 수 있다. 그러므로 황철석에 의한 요오드 음이온의 흡착은 화학적인 반응에 의해서가 아니라 물리적인 작용에 의한 것으로 설명함이 적절할 것이다.

### 3.3. 마그네슘 산화물에 대한 요오드 음이온의 흡착

마그네슘 산화물에 대한 요오드 음이온의 흡착정도와 용액의 pH변화를 흡착 반응시간이 경과함에 따라 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. 용액 중에 남아 있는 요오드 농도를 초기 요오드에 대한 비로 표시하였는데,

이들 결과를 살펴보면 반응후 2일 정도 지나면 흡착량이 최대가 되었다가 시간이 지나면서 흡착된 양이 조금씩 감소함을 알 수 있다. 초기 요오드 농도가  $1.10 \times 10^{-6}$  mol/L인 경우는 최대로 12% 정도가 흡착되며  $1.07 \times 10^{-4}$  mol/L인 경우는 5% 정도가 흡착되었다. 그리고 반응전 용액의 pH는 6.3과 6.8사이의 값이었다가 흡착반응 후에는 10.3과 10.8의 값으로 유지되었다.

마그네슘 산화물에 대한 요오드 음이온의 흡착특성을 마그네슘 산화물의 농도를  $1.1 \times 10^{-2}$ ,  $5.3 \times 10^{-2}$ – $5.4 \times 10^{-2}$ 과  $1.1 \times 10^{-1}$  mol/L로 각각 고정시켰을 때 초기 요오드 농도를 변화시키면서 살펴보았는데, 초기 요오드 농도와 평형에서의 용액중 요오드 농도와 마그네슘 산화물에 흡착된 요오드 농도 그리고 초기 pH와 평형에서의 pH를 Table 3에 정리하였다. 이들 결과를 살펴보면 마그네슘 산화물의 농도가 일정할 때 초기 요오드 농도를 증가시키면 흡착된 요오드의 농도도 증가함을 알 수 있다. 이들 흡착된 농도를 초기 요오드 농도에 대한 퍼센트로 알아보면, 마그네슘 산화물의 농도가  $1.1 \times 10^{-2}$ 와  $5.3 \times 10^{-2}$ – $5.4 \times 10^{-2}$  mol/L인 경우는 흡착정도가 2.8에서 19.1%까지 분포하는 반면 마그네슘 산화물의 농도가  $1.1 \times 10^{-1}$  mol/L로 높은 경우는 흡착정도가 31.7과 33.8 사이의 값이었다. 즉 흡착제가 많을수록 흡착정도가 커짐을 알 수 있다. 그리고 흡착 후 용액의 pH는 농도와 상관없이 10.5과 10.8사이의 값으로 일정하였다.

대기중에는 0.03% 정도의 이산화탄소가 존재하고 이것은 용액과의 접촉을 통해 용액속에 녹아 들어가 평형에 도달하게 된다. 용액중의 존재하는 이산화탄소( $\text{H}_2\text{CO}_3^*$ )의  $\text{pK}_1$ 과  $\text{pK}_2$ 는 각각 6.3과 10.2이므로 pH가 증가함에 따라 탄산이온으로 바뀌게 되며 농도가 높아진다[26]. 수용액중의  $\text{HCO}_3^-$ 와  $\text{CO}_3^{2-}$ 는 음이온으로 요오드 음이온 흡착에 영향을 줄 것으로 예측이 되는데, 황철석의 경우는 흡착반응 후 용액의 pH가 3.5와 4.0사이의 값으로 유지되어 용액중 탄산이온의 농도가 낮아 이들 이온에 의한 흡착반응의 방해는 적을 것으로 생각된다. 반면 마그네슘 산화물과 요오드 음이온의 흡착반응의 경우는 반응후 용액의 pH가 10.3과 10.8사이의 값으로 이산화탄소가  $\text{HCO}_3^-$ 는  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 존재할 것이며 이로 인한 요오드 음이온의 흡착정도가 낮아질 것으로 예상할 수 있다. 이러한 이유로 흡착실험은 초기용액의 pH를 6이하로 조절하고 질소기체를 충분히 통과시켜 용액중의 이산화탄소를 제거시킨 후 진행시켰으며 실험에 사용된 장치와 방법은 앞의 실험방법에서 설명하였다. 이산화탄소

Table 3. Experimental results of  $\Gamma^-$  adsorption on magnesium oxide

Condition	$[\text{MgO}]_0(\text{mol/L})$	$[\Gamma^-]_0(\text{mol/L})$	$[\Gamma^-]_{eq}(\text{mol/L})$	$[\Gamma^-]_{sorbed}(\text{mol/L})$	$\text{pH}_0$	$\text{pH}_{eq}$
Air	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-8}$	$9.73 \times 10^{-9}$	$1.27 \times 10^{-9}$	7.2	10.5
	$1.05 \times 10^{-2}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$9.92 \times 10^{-7}$	$1.11 \times 10^{-7}$	6.8	10.5
	$1.06 \times 10^{-2}$	$1.07 \times 10^{-4}$	$1.04 \times 10^{-4}$	$2.96 \times 10^{-6}$	6.3	10.5
	$5.35 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-7}$	$8.29 \times 10^{-8}$	$1.95 \times 10^{-8}$	6.6	10.8
	$5.37 \times 10^{-2}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$8.93 \times 10^{-7}$	$1.31 \times 10^{-7}$	6.1	10.7
	$5.36 \times 10^{-2}$	$5.28 \times 10^{-6}$	$4.59 \times 10^{-6}$	$6.87 \times 10^{-7}$	7.4	10.7
	$5.35 \times 10^{-2}$	$1.08 \times 10^{-5}$	$9.68 \times 10^{-6}$	$1.11 \times 10^{-6}$	6.1	10.8
	$5.37 \times 10^{-2}$	$5.10 \times 10^{-5}$	$4.54 \times 10^{-5}$	$5.62 \times 10^{-6}$	6.7	10.7
	$5.39 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$9.37 \times 10^{-5}$	$9.50 \times 10^{-6}$	6.3	10.7
	$5.30 \times 10^{-2}$	$5.02 \times 10^{-4}$	$4.76 \times 10^{-4}$	$2.56 \times 10^{-5}$	5.9	10.7
	$1.07 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-8}$	$6.85 \times 10^{-9}$	$3.35 \times 10^{-9}$		10.7
	$1.07 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-7}$	$6.79 \times 10^{-8}$	$3.45 \times 10^{-8}$		10.8
	$1.07 \times 10^{-1}$	$1.02 \times 10^{-6}$	$7.01 \times 10^{-7}$	$3.23 \times 10^{-7}$		10.8
Excluding $\text{CO}_2$	$1.00 \times 10^{-2}$	$2.25 \times 10^{-5}$	$2.21 \times 10^{-5}$	$3.97 \times 10^{-7}$	5.4	10.4
	$1.04 \times 10^{-2}$	$1.03 \times 10^{-4}$	$1.00 \times 10^{-4}$	$2.79 \times 10^{-6}$	5.7	10.4
	$1.01 \times 10^{-2}$	$9.38 \times 10^{-4}$	$8.97 \times 10^{-4}$	$4.03 \times 10^{-5}$	5.4	10.3
	$4.98 \times 10^{-2}$	$9.54 \times 10^{-4}$	$8.89 \times 10^{-4}$	$6.49 \times 10^{-5}$	5.2	10.6
	$5.03 \times 10^{-2}$	$1.75 \times 10^{-3}$	$1.58 \times 10^{-3}$	$1.74 \times 10^{-4}$	5.6	10.6

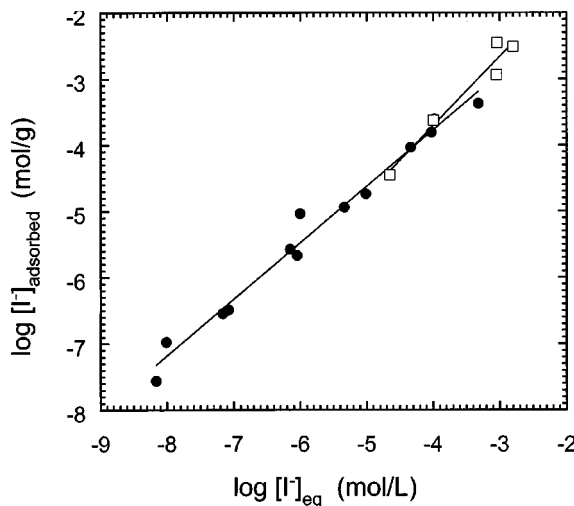
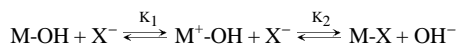


Fig. 5. Iodide concentration adsorbed on magnesium oxide as a function of equilibrium iodide concentration.

가 배제된 조건에서 마그네슘 산화물과 요오드 음이온의 흡착실험결과를 Table 3에 함께 나타내었다. 이들 결과에서도 초기 요오드 농도가 증가할수록 흡착된 요오드 농도도 증가함을 알 수 있다. 그리고 대기조건과 이산화탄소를 배제한 조건에서의 흡착정도는 마그네슘 산화물의 농도가 약  $1 \times 10^{-2}$  mol/L이며 초기 요오드 농도가 약  $1 \times 10^{-4}$  mol/L로 초기 농도가 같을 때를 비교하면 흡착된 요오드 농도는 거의 비슷함을 알 수 있다. 즉, 마그네슘 산화물의 흡착특성에 탄산이온이 크게 영향을 주지 않음을 알 수 있다.

마그네슘 산화물에 대한 요오드 음이온의 흡착특성을 살펴보기 위해 용액 중에 존재하는 요오드의 농도에 대한 흡착제 1 g에 대해 흡착된 요오드의 농도를 도식화하여 Fig. 5에 나타내었다. 흡착등온선을 살펴보기 위해 용액중 요오드 농도와 흡착된 농도 모두 log값으로 표시하였다. 이들 결과는 Freundlich 흡착등온선으로 나타낼 수 있으며 이때 평형에서의 관계식은 앞의 황철석의 흡착특성에서 설명한 것과 같다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 이들 흡착실험결과는 Freundlich 흡착등온선에 잘 맞음을 알 수 있다. 대기조건에서 실시한 흡착실험결과와 직선식으로부터 구한  $K_F$ 는 약 0.43이며  $n$ 은 약 1.17이었으며 상관계수  $r^2$ 은 0.99이었다. 그리고 이산화탄소를 배제한 흡착실험결과와 직선식으로부터 구한  $K_F$ 는 약 3.00이며  $n$ 은 약 0.96이었으며 상관계수  $r^2$ 은 0.98이었다. 이들 결과로부터 대기조건과 이산화탄소를 배제시킨 조건에서의 마그네슘 산화물에 대한 요오드 음이온의 흡착등온선은 같은 경향을 나타냄을 알 수 있다.

$Mg(OH)_2$ 와 같이  $Al(OH)_3$ ,  $SiO_2$ ,  $ZrO_2$ 과  $TiO_2$  등은 대표적인 가수 산화물이며 이들 중 알루미나, 실리카, 지르코늄 산화물, 티탄 산화물에 대한 음이온의 흡착특성은 연구되어져 왔다[6]. 이들의 특성중에서 관심을 끄는 것은 이들이 양쪽성 이온교환 거동을 나타낸다는 것인데, 즉 낮은 pH에서는 음이온을 교환하며 높은 pH에서는 양이온을 교환하는 특성을 갖는다. 이들의 음이온교환 반응은 다음과 같이 간단히 나타낼 수 있다.



여기서  $M^+$ 의  $X^-$ 에 대한 친화력이  $OH^-$ 에 대한 것보다 크면 비록  $K_1$ 값이 작더라도 두번째 단계( $K_2$ ) 반응은 잘 진행된다. 즉,  $K$ 는 중심원소  $M$ 과 교환되는 이온들의 화학적 특성에 의존하며 이러한 성질로 인해 가수 산화물의 선택성이 결정된다. 마그네슘 산화물의 흡착반응도 위

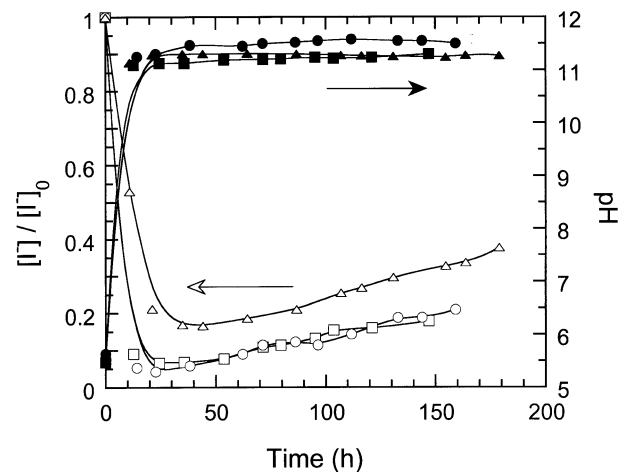


Fig. 6. Change of adsorbed iodide and pH as a function of time in the  $I^-$  adsorption on calcined Mg/Al LDH (calcined LDH concentration of  $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L,  $\bullet$ ,  $\Delta$ :  $I^-$  concentration of  $1.17 \times 10^{-3}$  mol/L,  $\circ$ ,  $\square$ :  $I^-$  concentration of  $1.34 \times 10^{-4}$  mol/L,  $\square$ :  $I^-$  concentration of  $1.80 \times 10^{-5}$  mol/L).

의 반응식과 같이 진행되며 요오드 음이온과의 반응은  $Mg^+$ 에 대한  $OH^-$ 나  $I^-$ 의 친화력의 정도에 따라 결정됨을 알 수 있다.

### 3-4. 소성된 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착

흡착시간 경과에 따른 소성된 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착정도와 pH를 Fig. 6에 나타내었다. 소성된 LDH에 대한 음이온의 흡착은 소성된 LDH의 재구성반응에 의한 것이며 이는 수용액중에 존재하는 음이온의 종류에 크게 영향을 받는다. 소성된 LDH의 흡착 특성은  $CrO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ 과 같은 2가 음이온의 교환정도가  $Cl^-$  등의 1가 음이온의 경우보다 훨씬 크다고 알려져 있다[23]. 그러므로 소성된 LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착의 경우도 수용액에 존재하는 이산화탄소는 영향을 줄 것이다. 용액의 pH가 높은 영역에서 이산화탄소는  $CO_3^{2-}$ 로 대부분 존재하게 되는데 소성된 LDH에 대한  $CO_3^{2-}$ 의 흡착정도는 요오드 음이온보다 훨씬 클 것으로 예상된다. 그러므로 소성된 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착실험은 이산화탄소와 탄산이온을 가능한한 제거시킨 후 진행시켰다. Fig. 6에 나타난 결과를 살펴보면 반응후 1일이나 2일 사이에 초기 요오드의 80% 이상이 흡착되었다가 시간이 경과하면 LDH에 흡착된 요오드의 양이 서서히 감소함을 알 수 있다. 그리고 용액의 pH는 반응전에는 5.0과 5.8사이의 값이었다가 흡착반응 후에는 10.6과 11.5의 값으로 유지되었다. 소성된 LDH와 요오드 음이온의 시간경과 실험 결과에서 시간당 요오드 농도의 변화를 계산해 보면 초기 요오드 농도가  $1.17 \times 10^{-3}$  mol/L의 경우는 시간당  $2.2 \times 10^{-6}$  mol/L로 무시할 정도의 값이므로 2일이 경과하면 평형농도가 될 수 있다.

이산화탄소를 배제한 조건에서의 소성된 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착특성을 LDH의 농도를  $1.2 \times 10^{-3}$  mol/L로 고정시키고 초기 요오드 농도를 변화시키면서 살펴보았는데, 초기 요오드 농도, 평형에서의 용액중 요오드 농도와 소성된 LDH에 흡착된 요오드 농도 그리고 초기 pH와 평형에서의 pH를 Table 4에 정리하였다. 이들 결과를 살펴보면 소성된 LDH의 농도가 일정할 때 초기 요오드 농도를 증가시키면 흡착된 요오드의 농도도 증가함을 알 수 있다. 이들 흡착된 농도를 초기의 요오드 농도에 대한 퍼센트로 나타내보면, 초기 요오드 농도가  $3.45 \times 10^{-2}$ ,  $1.07 \times 10^{-2}$ 과  $5.32 \times 10^{-2}$  mol/L로 높은 경우는 각각 흡착된 퍼센트가 27.7, 14.1과 2.6%이었다. 반면 초기 요오드 농도가 이들보다 낮은 경우는 흡착퍼센트가 62.4와 86.1% 사이의 값이었다. 그리고 흡착후 용액의 pH는 농도와 상관없이 10.6과 11.5사이의 값으로 일정하였다.

Table 4. Experimental results of  $I^-$  adsorption on calcined Mg/Al LDH

$[LDH]_0$ (mol/L)	$[I^-]_0$ (mol/L)	$[I^-]_{eq}$ (mol/L)	$[I^-]_{sorbed}$ (mol/L)	pH <sub>0</sub>	pH <sub>eq</sub>
$1.18 \times 10^{-3}$	$1.80 \times 10^{-5}$	$2.89 \times 10^{-6}$	$1.51 \times 10^{-5}$	5.5	11.2
$1.22 \times 10^{-3}$	$4.60 \times 10^{-5}$	$6.40 \times 10^{-6}$	$3.96 \times 10^{-5}$	5.8	11.3
$1.19 \times 10^{-3}$	$8.33 \times 10^{-5}$	$1.72 \times 10^{-5}$	$6.62 \times 10^{-5}$	5.0	11.1
$1.19 \times 10^{-3}$	$1.34 \times 10^{-4}$	$2.79 \times 10^{-5}$	$1.06 \times 10^{-4}$	5.6	11.5
$1.20 \times 10^{-3}$	$3.68 \times 10^{-4}$	$9.72 \times 10^{-5}$	$2.71 \times 10^{-4}$	5.6	11.3
$1.20 \times 10^{-3}$	$8.25 \times 10^{-4}$	$2.34 \times 10^{-4}$	$5.91 \times 10^{-4}$	5.3	11.3
$1.20 \times 10^{-3}$	$1.17 \times 10^{-3}$	$4.40 \times 10^{-4}$	$7.30 \times 10^{-4}$	5.5	11.3
$1.19 \times 10^{-3}$	$3.45 \times 10^{-3}$	$2.49 \times 10^{-4}$	$9.56 \times 10^{-4}$	5.4	11.2
$1.22 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-2}$	$9.16 \times 10^{-3}$	$1.51 \times 10^{-3}$	5.3	10.9
$1.19 \times 10^{-3}$	$5.32 \times 10^{-2}$	$5.18 \times 10^{-2}$	$1.36 \times 10^{-3}$	5.2	10.6

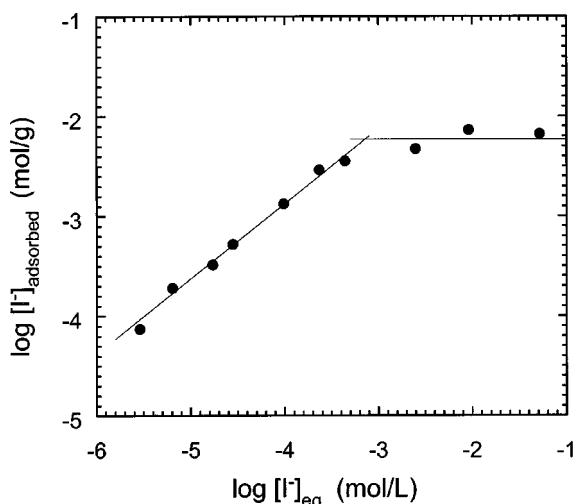


Fig. 7. Iodide concentration on calcined Mg/Al LDH as a function of equilibrium iodide concentration.

소성된 Mg/Al LDH의 농도를 일정하게 하고 초기 용액의 요오드 농도를 변화시키면서 실시한 실험결과를 평형상태에서 용액에 존재하는 요오드의 농도에 대한 흡착제에 1 g에 흡착된 요오드의 농도를 도식화하여 Fig. 7에 나타내었다. 흡착등온선을 살펴보기 위해 용액중 요오드 농도와 흡착된 농도를 모두 log값으로 표시하였다. 이들 결과를 보면 요오드 농도가 낮은 경우는 용액의 평형농도가 증가할수록 흡착된 농도가 기울기 1의 직선형태(unit log slope)로 증가하다가 요오드농도가 높은 경우에는 흡착된 농도가 기울기 0의 일정한 값(zero slope)으로 뒀을 수 있다. 이들 결과는 Langmuir 형태의 흡착등온선으로 설명될 수 있다. 그리고 Fig. 7로부터 얻을 수 최대 흡착농도는  $7.3 \times 10^{-3}$  mol/g 이었다.

일반적인 흡착반응을  $S + A \rightleftharpoons SA$ 로 나타낼 때 흡착반응의 평형상수  $K_{ads}$ 는 다음과 같다.

$$\frac{[SA]}{[S][A]} = K_{ads}$$

그리고 흡착반응의 Langmuir식은

$$\Gamma = \Gamma_{max} \frac{K_{ads}[A]}{1 + K_{ads}[A]}$$

로 나타낼 수 있는데[26, 27], 여기서  $[A]$ 는 평형상태의 용액에서의 요오드 농도이고  $\Gamma$ 는 흡착제 1 g당 흡착된 요오드의 양이며  $\Gamma_{max}$ 는 흡착제에 흡착된 요오드의 최대량이다. 이 식에서  $[A]$ 와  $\Gamma$ 를 역수로 바꾸면 다음과 같은 식이 얻어진다.

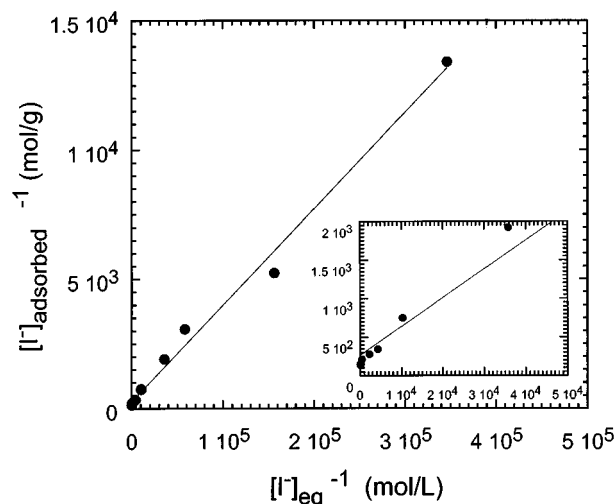


Fig. 8. Langmuir adsorption isotherm of iodide adsorption on calcined Mg/Al LDH.

$$\Gamma^{-1} = \Gamma_{max}^{-1} + K_{ads}^{-1} \Gamma_{max}^{-1} [A]^{-1}$$

Fig. 8에 소성된 LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착실험결과를 Langmuir 흡착등온선 형태로 나타내었는데 이들 결과는 Langmuir 흡착등온선으로 잘 표현됨을 알 수 있다. 그리고 얻어진 직선식의 절편으로부터 구한 최대 흡착량인  $\Gamma_{max}$ 는 약  $3.8 \times 10^{-3}$  mol/g이었으며 이 값은 Fig. 7에서 구한 값보다 1/2정도 작은 값이었다. 그리고 직선식의 기울기로부터 구한 평형상수  $K_{ads}$ 는 약  $7.1 \times 10^3$ 이고 상관계수  $r^2$ 은 0.996이었다.

소성된 Mg/Al LDH에 의한 요오드 음이온의 흡착은 소성된 LDH의 재구성반응에 의해 일어난다. 즉 소성된 LDH를 요오드 이온이 있는 수 용액에 넣으면 요오드 음이온이 LDH의 층간에 삽입되어 LDH의 층상 구조를 재구성하는 과정이다. 이러한 재구성반응은 LDH의 소성온도, 금속의 종류, x값 그리고 수용액중의 음이온 종류에 영향을 받는데 특히 음이온 종류의 경우  $CrO_4^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ 과 같은 2가 음이온의 흡착정도가  $Cl^-$  등의 1가 음이온과의 반응에서보다 훨씬 크다고 알려져 있다[23]. 본 연구팀에서는 소성된 Mg/Al LDH에 대해 음이온인  $TcO_4^-$ ,  $ReO_4^-$ ,  $I^-$ 와  $CrO_4^{2-}$ 의 흡착실험을 이산화탄소가 배제된 조건에서 이미 실시하였다. 그리고 소성된 Mg/Al LDH에 대한 음이온의 흡착반응은 2단계의 이온교환 과정을 거친다는 사실을 제안하였고 소성된 LDH에 대한 이들 음이온의 이온교환반응의 평형상수들을 구하였다[29-31].

### 3-5. 탄산이온의 영향

황철석, 마그네슘 산화물과 소성된 Mg/Al LDH에 대한 요오드 음이온 흡착에 대한 이산화탄소의 영향을 살펴보기 위해 같은 초기 요오드

Table 5. Carbonate effect of  $\Gamma^-$  adsorption on pyrite, MgO and calcined Mg/Al LDH

Sorbent	Concentration of initial $\Gamma^-$ (mol/L)	% of sorbed $\Gamma^-$ without $\text{HCO}_3^-$	Concentration of $\text{HCO}_3^-$ (mol/L)	% of sorbed $\Gamma^-$ with $\text{HCO}_3^-$
Pyrite	$1.08 \times 10^{-6}$	8.3	$1.0 \times 10^{-4}$	9.0
			$1.0 \times 10^{-2}$	7.1
	$1.00 \times 10^{-4}$	4.2	$1.0 \times 10^{-4}$	4.6
			$1.0 \times 10^{-2}$	2.7
MgO	$1.08 \times 10^{-6}$	10.1	$1.0 \times 10^{-4}$	17.5
			$1.0 \times 10^{-2}$	10.7
	$1.00 \times 10^{-4}$	2.8	$1.0 \times 10^{-4}$	14.5
			$1.0 \times 10^{-2}$	7.4
Calcined Mg/Al LDH	$1.34 \times 10^{-4}$	79.1	$1.0 \times 10^{-4}$	68.3
			$1.0 \times 10^{-2}$	2.4

농도에서 탄산이온을 첨가하지 않은 경우,  $\text{HCO}_3^-$ 를  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L로 첨가한 경우,  $\text{HCO}_3^-$ 를  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L로 첨가한 경우로 각각 흡착실험을 실시하였다. 황철석, 마그네슘 산화물과 소성된 LDH에 대한 요오드 이온의 흡착정도를 Table 5에 비교하였다. 이들 결과를 살펴보면, 황철석의 경우  $\text{HCO}_3^-$ 를  $1.0 \times 10^{-4}$ 와  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L로 첨가한 경우가 탄산이온을 첨가하지 않은 경우와 흡착정도가 차이를 나타내지 않음을 알 수 있다. 마그네슘 산화물의 경우는  $\text{HCO}_3^-$ 를 첨가한 경우가 첨가하지 않은 실험에서보다 오히려 흡착퍼센트가 약간 증가함을 알 수 있는데 이는  $\text{HCO}_3^-$ 를 첨가하면 용액의 pH가 변화하고 이에 의한 흡착정도의 변화로 예상된다. 소성된 LDH의 경우는 탄산이온을 첨가하지 않은 경우 요오드의 흡착퍼센트가 79.1%인 반면  $\text{HCO}_3^-$ 를  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L 첨가한 경우는 흡착퍼센트가 줄어들어 68.3%가 되었고  $\text{HCO}_3^-$ 를  $1.0 \times 10^{-2}$  mol/L로 농도가 높은 경우 흡착퍼센트는 2.4% 밖에 되지 않았다. 이는 소성된 LDH는 흡착반응시 탄산이온과 같은 다른 음이온의 영향을 많이 받는 것을 나타내는 것이다. 그리고 소성된 LDH의 흡착반응시 용액의 pH가 10이상이 되면 첨가한  $\text{HCO}_3^-$ 는  $\text{CO}_3^{2-}$ 로 주로 존재하게 되며  $\text{CO}_3^{2-}$ 가 요오드이온의 흡착시 경쟁적으로 반응하며 선택성이 좋을 의 미한다.

#### 4. 결 론

음이온에 대해 흡착특성을 갖는 물질중에서 황철석, 마그네슘 산화물과 소성된 Mg/Al LDH가 요오드 음이온에 대해 비교적 좋은 흡착특성을 나타냄을 알 수 있었다. 황철석과 마그네슘 산화물의 경우 흡착제의 농도가 일정할 때 초기 요오드 농도가 증가함에 따라 흡착된 요오드의 농도는 증가한다. 그리고 이들 물질에 대한 요오드 음이온의 흡착특성은 Freundlich 흡착등온선 형태를 따름을 알 수 있다. 소성된 Mg/Al LDH의 경우는 황철석과 마그네슘 산화물에 비해 흡착량이 कम을 알 수 있었고 소성된 LDH에 대한 요오드 음이온의 흡착등온선은 Langmuir 형태를 나타내었다. 이에 대한 요오드 음이온의 흡착은 소성된 LDH의 재구성 반응에 의한 것이며 이 반응은 2단계의 이온교환 과정을 포함한다. 수용액중에 탄산이온이 존재할 때 황철석과 마그네슘 산화물의 경우는 탄산이온이 존재하지 않을 때와 흡착퍼센트가 거의 비슷한 반면 소성된 LDH의 경우는 탄산이온의 농도가 높을 때 요오드 음이온의 흡착퍼센트가 크게 감소됨을 알 수 있다. 그러나 자연수에 존재하는 탄산이온인  $\text{HCO}_3^-$ 의 농도가  $10^{-3}$ - $10^{-2}$  M이고 화학종이 용액의 pH에 따라 변한다는 사실을 고려하여 탄산이온이 요오드 음이온의 흡착을 방해하여도 다른 물질보다는 소성된 Mg/Al LDH가 흡착특성이 높음을 알 수 있다. 이와 같이 소성된 LDH는 높은 흡착능을 가져  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ 와 같은 음이온의 제거에는 효과적일 뿐만 아니라 실험실에서 용도에 맞도록 쉽게 합성해서 사용할 수 있다는 장점이 있다. 그리고 이들 물질을 유해물질의 처리나 지연 과정에 적용시키기 위해서는 수용액중에 존

재하는 다른 음이온의 영향이 규명되어야 하겠다.

#### 감 사

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

- Desmet, G. and Myttenaere, C.: "Technetium in the Environment," Elsevier Applied Research Publ.(1986).
- Lieser, K. H. and Steinkopff, Th.: *Radiochim. Acta*, **46**, 49(1989).
- Bodek, I., Lyman, W. J., Reehl, W. F. and Resenblatt, D. H.: "Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Process, and Estimation Methods," Pergamon Press Inc.(1988).
- Kim, K. I., Kim, H. T. and Kang, Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **34**, 270(1996).
- "Use of Local Minerals in the Treatment of Radioactive Waste," IAEA Technical Reports Series No. 136(1972).
- Dyer, A. and Jamil, M. A.: DOE/RW/88-100(1988).
- Palmer, D. A. and Meyer, R. E.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **43**(11), 2979 (1981).
- Rançon, D.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 187(1988).
- Zhuang, H., Zeng, J. and Zhu, L.: *Radiochim. Acta*, **44/45**, 143(1988).
- Fried, S., Friedman, A. M., Cohen, D., Hines, J. J. and Strickert, R. G.: ANL-78-46(1978).
- Sazarashi, M., Ikeda, Y., Seki, R., Yoshikawa, H. and Takashima, Y.: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, **353**, 1037(1995).
- Zhuang, H. E., Zheng, J. S., Xia, D. Y. and Zhu, Z. G.: *Radiochim. Acta*, **68**, 245(1995).
- Miyata, S.: *Clays Clay Miner.*, **31**, 305(1983).
- Parker, L. M., Milestone, N. B. and Newman R. H.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1196(1995).
- Allmann, R.: *Acta Crystallogr.*, **B24**, 972(1968).
- Cavani, F., Trifirò, F. and Vaccari, A.: *Catalysis Today*, **11**, 173(1991).
- Miyata, S.: *Clays Clay Miner.*, **28**, 50(1980).
- Ookubo, A., Ooi, K. and Hayashi, H.: *Langmuir*, **9**, 1418(1993).
- Tayer, H. F. W.: *Mineral Mag.*, **39**, 377(1973).
- Reichle, W. T., Kang, S. Y. and Everhardt D. S.: *Journal of Catalysis*, **101**, 352(1986).
- Sato, T., Kato, K., Endo, T. and Shimada, M.: *React. Solids*, **2**, 253 (1986).
- Constantino, V. R. L. and Pinnavaia, T. J.: *Inorg. Chem.*, **34**, 883(1995).



23. Sato, T., Wakabayashi, T. and Shimada, M.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **25**, 89(1986).
24. Kang, M. J., Chun, K. S. and Kim, S. S.: "Natural Minerals and Synthetic Materials for Sorption of Radioactive Anions," KAERI/AR-505/98(1998).
25. Rhee, S. W., Kang, M. J. and Moon, H.: *J. Korean Chem. Soc.*, **39**, 627(1995).
26. Stumm, W. and Morgan, J. J.: "Aquatic Chemistry; Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters," John Wiley & Sons(1996).
27. Park, C. K. and Hahn, P. S.: *Korean J. Chem. Eng.*, **16**, 758(1999).
28. Oscarson, D. W., Miller, H. G. and Watson, R. L.: *Nuclear and Chemical Management*, **6**, 151(1986).
29. Kang, M. J., Rhee, S. W., Moon, H., Neck, V. and Fanghänel Th.: *Radiochim. Acta*, **75**, 169(1996).
30. Rhee, S. W., Kang, M. J., KIM, H. and Moon, H.: *Environmental Technology*, **18**, 231(1997).
31. Kang, M. J., Chun, K. S., Rhee, S. W. and Do, Y.: *Radiochim. Acta*, **85**, 57(1999).