

무정형 알루미나에서의 Ni(II), Co(II), Sr(II) 흡착의 표면착물 모델링

朴榮哉* · 朴庚均 · 徐武烈 · 尹修卿 · 崔珖洵 · 池光龍 · 金元浩
한국원자력연구소 원자력화학연구팀
(2000. 5. 15 접수)

Surface Complexation Modeling of Ni(II), Co(II), and Sr(II) Adsorption on Amorphous Alumina

Yeong Jae Park*, Kyoung Kyun Park, Moo Yul Suh, Soo Kyoung Yoon,
Kwang Soon Choi, Kwang Yong Jee, and Won Ho Kim

Korea Atomic Energy Research Institute, Nuclear Chemistry Research Team, Taejon 305-606, Korea
(Received May 15, 2000)

요 약. 일정한 이온강도(0.1 M)에서 무정형 알루미나에 의한 Ni(II), Co(II), Sr(II) 및 Cs(I)의 흡착 거동을 세 가지의 금속이온 농도를 사용하여 pH를 변화시키면서 관찰하였다. 금속 이온의 농도가 증가할수록 흡착율은 감소했으며 흡착변곡점이 보다 높은 pH쪽으로 이동하였다. 금속 이온의 농도가 1.0×10^{-4} M인 조건에서 측정된 흡착 데이터로부터 표면착물 모델을 적용하여 각 금속의 흡착종에 대한 고유의 흡착상수값을 결정하였다. 흡착 세기는 Co(II) > Ni(II) > Sr(II) 순으로 감소하였으며 Cs(I)는 흡착이 되지 않았다. 높은 pH에서의 Co(II)와 Ni(II)의 흡착종은 대부분이 가수분해된 형태로 존재하였다.

ABSTRACT. Adsorption behaviors of Ni(II), Co(II), Sr(II), and Cs(I) ions were investigated on amorphous alumina with varying pH at three different metal ion concentrations under the condition of 0.1 M ionic strength. With increasing metal ion concentration, the percentage of adsorption decreased and the adsorption edge was shifted to a higher pH value. The adsorption data obtained using the metal ion concentration of 1.0×10^{-4} M were quantitatively analyzed by surface complexation modeling and the values of intrinsic adsorption constant were determined. The adsorption affinity of metal ions to the alumina surface decreased in the order Co(II) > Ni(II) > Sr(II) and Cs(I) ions were not adsorbed. The species of Ni(II) and Co(II) ions adsorbed at high pH (>8) were found to be in hydrolyzed forms.

서 론

금속 산화물이나 활성탄과 같은 흡착제에 의한 금속 이온의 흡착이 환경 오염 문제와 관련하여 많은 사람들에게 관심의 대상이 되고 있다. 또한 방사성 폐기물의 지하 처분과 관련하여 방사성 핵종의 지하수 내에서의 이동을 예측하는 데에 지하수 체면에서 일어나는 암석 표면과의 흡착 반응은 매우 중요한 변수가 된다. 일반적으로 주어진 반응 조건하에서 얻을 수 있는 최대의 흡착량은 용액과 흡착제 표면과의 흡착 평형에

의하여 결정이 된다. 금속 이온의 농도를 제외한 제반 변수들을 일정하게 유지시킨 조건에서 얻은 흡착 데이터는 Langmuir나 Freundlich 흡착식으로 fitting하여 흡착과 관련된 정보를 얻는데 사용된다. 그러나 이러한 접근 방식은 흡착 조건, 즉 pH, 이온강도, 전해질의 종류에 따른 금속 이온의 흡착에 미치는 영향을 예측할 수 없으므로 사용에 제한이 따른다.¹ 흡착제 표면에서 일어나는 금속 이온의 흡착 거동을 정량적으로 해석할 수 있는 방법으로 표면착물(surface complexation) 모델이 널리 이용되고 있다.^{2,8} 이 방법으로 금속

이온의 흡착을 해석하기 위해서는 흡착제 표면의 전하 밀도의 변화 과정에서 일어나는 정전기적 상호작용과 금속 이온과 전하를 띠고 있는 흡착제 표면과의 표면착물 형성에 따른 흡착 영향을 고려하여야 한다.

본 연구에서는 실리카 다음으로 암석의 성분비가 큰 알루미늄(Al_2O_3)를 사용하여 금속의 흡착 평형반응을 조사하였다. 이를 위하여 알루미늄의 산-알칼리 적정을 통하여 표면에서 일어나는 산해리 반응을 먼저 조사한 후 금속과 흡착제간의 흡착 평형반응을 조사하였다. 본 연구에 사용된 금속 이온들은 중저준위 방사성 폐기물에 많이 존재하는 Ni(II), Co(II), Sr(II), Cs(I) 이온들이며 금속이온의 흡착실험 결과를 정량적으로 해석하기 위하여 FITEQL^{9,10}이라는 흡착 데이터 처리용 전산프로그램을 사용하여 표면착물 모델을 적용하여 금속이온 고유의 흡착 평형 상수값을 결정하였다.

실 험

시약. 실험에 사용된 Ni(II), Co(II), Sr(II), Cs(I) 이온의 모용액은 $NiCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $SrCl_2 \cdot 6H_2O$ (Aldrich), $CsNO_3$ (Fluka) 등의 시약급 이상의 시제품을 정확히 질량을 측정하여 2차 증류수에 녹여서 각각 준비하였다. 그밖에 이온강도를 맞추기 위하여 사용한 $NaNO_3$, pH 조절을 위하여 사용한 HNO_3 또는 $NaOH$ 는 모두 분석용 등급이상의 시제품을 정제 없이 그대로 사용하였다. 흡착제로 사용된 알루미늄은 고순도(99.5% 이상)의 Merck제 시제품을 정제 없이 사용하였으며, 질소흡착법(BET)으로 측정된 표면적은 $140 m^2/g$ 이었다. 또, X선 회절법으로부터 밝혀진 이 알루미늄의 구조는 무정형(amorphous)이었다.

흡착량 측정. Ni(II), Co(II), Sr(II) 그리고 Cs(I) 이온이 알루미늄에 의하여 흡착되는 거동을 0.1 M의 이온강도에서 pH를 변화시키면서 각각 조사하였다. 본 실험에서 관찰하고자 하는 pH 범위내에서 서스펜션의 pH가 고루 분포될 수 있도록 미리 알루미늄의 산-알칼리 적정실험을 수행하였다. 이 결과로부터 여러가지의 pH값을 가진 0.125 M $NaNO_3$ 전해질 용액을 준비하였다. 흡착실험은 50 mL 용량의 폴리에틸렌 튜브를 사용하여 수행하였다. 알루미늄 0.25 g과 pH가 각기 다른 0.125 M $NaNO_3$ 전해질용액 20 mL를 마개가 있는 폴리에틸렌 튜브에 가하여 평형을 이루었을 때 pH가 대략 3내지 10 범위내에 들도록 하였다. 약 1

시간 후, 5 mL의 금속이온 모용액을 가한 다음 질소 기체로 포화시켰다. 이 때 금속이온의 모용액의 농도는 실험에 사용되는 농도를 감안하여 준비하였다. 가끔씩 진탕기에서 흔들어 주면서 $25 \pm 0.2^\circ C$ 에서 24시간 이상 방치하여 흡착평형이 이루어지도록 하였다. 서스펜션의 평형 pH가 최종적으로 원하는 값이 되도록 필요하다면 HNO_3 또는 $NaOH$ 용액을 최소량 사용하여 조정하였다. 이렇게 하여 준비된 서스펜션의 전체 부피는 25 mL로 모든 실험에서 일정하게 두었다. 평형 상태의 서스펜션을 원심분리(3000 rpm, 30 min)한 후에 상등액 중의 금속이온 농도를 측정하였다. Ni(II)와 Co(II)의 농도는 유도결합 플라즈마 원자방출법(ICP-AES, JOBIN YVON JY 50P)을, Sr(II)와 Cs(I)의 농도는 원자흡수분광법(Atomic Absorption, Perkin-Elmer)을 이용하여 측정하였다. 알루미늄에 흡착된 금속의 양은 금속이온의 초기농도와 상등액 중의 측정 농도와의 차이로부터 결정하였다. 이와는 별도로 Ni(II), Co(II), Sr(II)를 같은 농도($1.0 \times 10^{-4} M$)로 섞어 준비한 다성분 금속 이온 용액에 대하여 앞서 기술한 실험 절차와 동일하게 적용하여 알루미늄에서의 각 금속이온의 흡착량을 측정하였다.

결과 및 고찰

단일성분 금속 흡착

(1) Ni(II). 이온강도(I)가 0.1 M인 조건에서 1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-4} M$ 등의 세가지 Ni(II)농도(Ni_0)를 각각 사용하여 pH변화에 따른 Ni(II)의 흡착률을 측정 한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Ni(II) 농도가 높을 수록 흡착률은 감소했으며, 흡착곡선의 변곡점은 높은 pH쪽으로 이동하였다. 이러한 흡착거동은 일반적으로 금속 이온의 흡착에서 널리 관찰되고 있다.¹¹ 반면에 흡착제 1 g 당 금속의 흡착량은 초기 농도가 높을 수록 증가하였다(그림 생략). 100% 흡착이 이루어진 pH 9 이상의 영역에서 각 농도별 흡착량을 비교해 보면 실험에 사용된 초기 농도비와 거의 같음을 알 수 있었다.

(2) Co(II). 이온강도 0.1 M 조건에서 1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-4} , $1.0 \times 10^{-4} M$ 등의 세가지 Co(II) 농도(Co_0)를 각각 사용하여 pH변화에 따른 Co(II)의 흡착률을 측정 한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ni(II)의 흡착에서와 마찬가지로 Co(II) 농도가 높을 수록 흡착률은 감소했으며, 흡착곡선의 변곡점이 높은 pH쪽으로 이동하

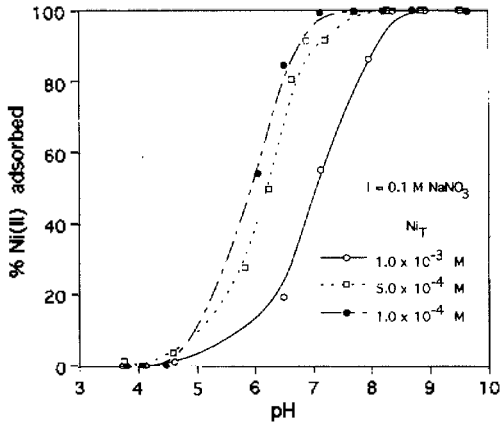


Fig. 1. Percentage of adsorbed Ni(II) on amorphous alumina as a function of pH.

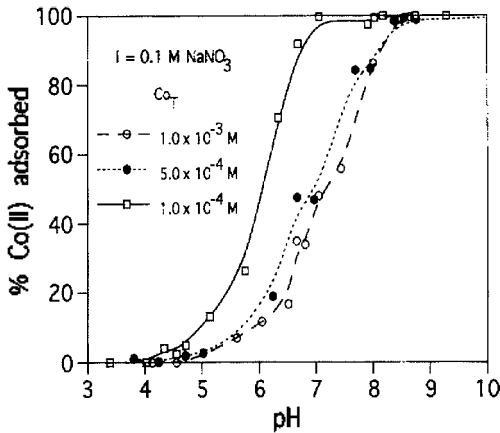


Fig. 2. Percentage of adsorbed Co(II) on amorphous alumina as a function of pH.

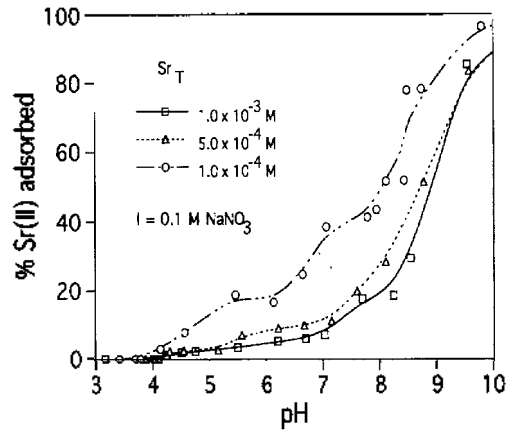


Fig. 3. Percentage of adsorbed Sr(II) on amorphous alumina as a function of pH.

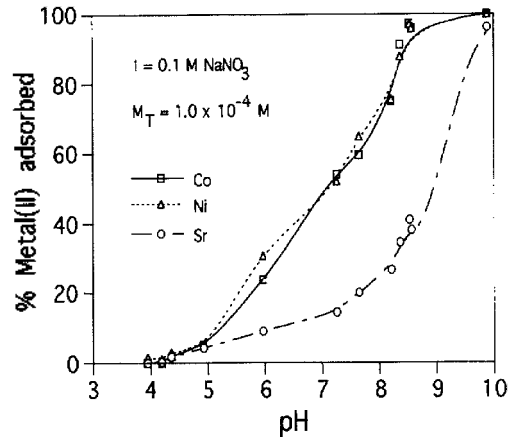


Fig. 4. Percentage of adsorbed Metal(II) ion on amorphous alumina as a function of pH in the multi-component system.

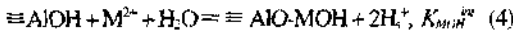
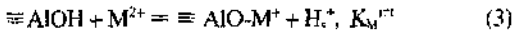
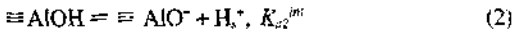
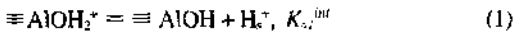
였다.

(3) Sr(II). 이온강도 0.1 M 조건에서 1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-4} , 1.0×10^{-4} M 등의 세가지 Sr(II) 농도를 각각 사용하여 pH변화에 따른 Sr(II)의 흡착률을 측정된 결과를 Fig. 3에 나타내었다. Sr(II) 농도가 높을 수록 흡착률은 감소했으며, 흡착곡선의 변곡점이 높은 pH쪽으로 이동하였다. Sr(II)의 흡착에서는 Co(II)(Fig. 1참조)나 Ni(II)(Fig. 2참조)의 경우와 비교해서 흡착세기가 약함을 알 수 있었다.

(4) Cs(I). 이온강도 0.1 M 조건에서 1.0×10^{-3} , 5.0×10^{-4} , 1.0×10^{-4} M 등의 세가지 Cs(I) 농도를 각각 사용하여 pH변화에 따른 Cs(I)의 흡착률을 측정된 결과, 알루미늄에는 흡착되지 않았다.

다성분 금속흡착. 이온강도 0.1 M 조건에서 Ni(II), Co(II), Sr(II)의 농도를 1.0×10^{-4} M씩 섞어 만든 다성분 금속이온 용액에 대하여 pH를 변화시키면서 알루미늄에 흡착된 금속 각각의 양을 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Ni(II)와 Co(II)는 서로 비슷한 흡착률을 보였으며 Sr(II)는 두 금속이온에 비해서 낮은 흡착률을 보여 주었다. 이러한 결과는 세가지 금속이온 각각의 흡착실험 결과와 비교해 볼 때, Ni(II), Co(II), Sr(II) 이온이 섞여 있더라도 각 금속이온 고유의 흡착특성을 유지하고 있음을 알 수 있었다.

흡착모델링. 알루미늄에 의한 금속이온의 흡착반응에 대한 메카니즘으로 표면착물 형성을 가정한다면 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.



여기서 $\equiv \text{AlOH}_2^+$, $\equiv \text{AlOH}$, $\equiv \text{AlO}^-$ 는 양전하, 전기적 중성, 음전하를 띤 알루미늄의 표면 수산기를 각각 나타내며, K^{int} 는 표면 전하와는 무관한 고유의 평형상수를, H_3^+ 는 표면에서 떨어져 나왔으나 아직 bulk solution까지 이동되지 않은 수소 이온을 나타낸다. 식 (1)과 (2)에서의 표면 산해리상수(K_{a1}^{int} , K_{a2}^{int}) 값은 알루미늄의 산-알칼리 적정 데이터로부터 결정된 값을 사용하였는데, 0.1 M의 이온강도에서 $\log K_{a1}^{\text{int}} = -5.6$, $\log K_{a2}^{\text{int}} = -10.0$ 이었다.¹² 식 (3)은 자유금속이온이 흡착제의 표면에 표면착물(surface complex)을 형성하면서 흡착되는 반응을 나타내며, 그때의 흡착상수 K_M^{int} 값이 클수록 흡착 세기가 큼을 나타낸다. 식 (4)는 가수분해물 형태의 표면 화학종 ($\equiv \text{AlO-MOH}$)이 생성되는 반응을 나타낸 것으로 두 가지의 생성 과정을 예상할 수 있는데, 우선, 표면에 흡착된 자유금속이온, 즉 $\equiv \text{AlO-M}^+$ 이 높은 pH에서 가수분해를 일으키는 경우와 다른 한 가지는 수용액에서 생성된 가수분해물(MOH^+)이 직접 $\equiv \text{AlO-MOH}$ 과 반응하여 생성되는 경우를 예상할 수 있다. 현재까지 보고된 바에 의하면, 가수분해물이 자유 금속이온보다 더 잘 흡착된다는 연구 결과¹³와 이와는 반대로 자유 금속이온이 더 잘 흡착한다는 연구 결과들^{14,17}이 보고되어 있으며 최근에는 후자가 정설로 받아들여지고 있다. 흡착실험 데이터로부터 금속이온의 흡착 상수값을 구하기 위해서 식 (1)-(4)로 표현되는 반응과 수용액에서 일어나는 금속이온의 가수분해 반응을 포함한 모든 반응을 고려하였다. 표면착물 모델링을 위하여 EDL(Electric Double Layer) 이론 중 분 연구에서는 Diffuse Layer Model을 적용하였다. 그리고 계산에 사용된 모든 흡착 데이터는 0.1 M의 이온강도에서 얻은 것을 택하였다. Fig. 5는 Ni(II) 이온의 농도를 1.0×10^{-3} M로 사용했을 때의 Ni(II) 흡착에 대한 모델링 결과를 나타내고 있는데, 실험치와 이론치가 비교적 잘 맞고 있음을 보여 주고 있으며, 모델링 결과 얻은 흡착 상수값을 Table 1에 나타내었다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 가수분해물 형태의 표면 화학종 ($\equiv \text{AlO-NiOH}$)이 비교적 높은 pH(>7.5) 영역에서 많이 존재하고 있다. 다시 말해서 Ni^{2+} 이온이

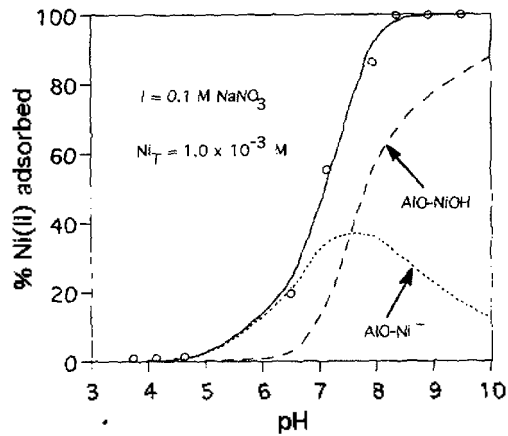
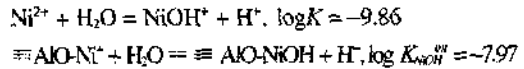


Fig. 5. Surface complexation modeling of Ni(II) adsorption on amorphous alumina. The lines and circles represent model calculations and experimental data respectively.

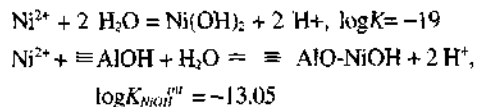
Table 1. Intrinsic adsorption constants of metal ions on amorphous alumina determined from surface complexation modeling

Reactions	$\log K^{\text{int}}$		
	Ni^{2+}	Co^{2+}	Sr^{2+}
$\equiv \text{AlOH} + \text{M}^{2+} \rightleftharpoons \equiv \text{AlO-M}^+ + \text{H}^+$	-5.08	-4.47	-7.19
$\equiv \text{AlOH} + \text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \equiv \text{AlO-MOH} + 2\text{H}^+$	-13.05	-10.94	-

수용액에서 자유이온 상태로 있는 것 보다 알루미늄아 표면에 흡착된 상태로 존재하는 것이 가수분해 반응을 더 잘 일으키는 것으로 정성적인 해석을 할 수 있다. FTTEQL 프로그램을 사용하여 다음 반응식에 있는 $\log K_{\text{MOH}}^{\text{int}}$ 값들을 계산해 본 결과, 수용액에서의 가수분해 상수값¹⁸ 보다 훨씬 큰 값으로 얻어졌으므로 이러한 현상을 정량적으로도 해석이 가능하였다.



또는



이러한 가수분해물 형태의 표면화학종이 Co(II) 이온의 흡착에서도 관찰되었다. Fig. 6은 Co(II) 농도를 1.0×10^{-4} M로 사용했을 때의 Co(II) 흡착을 보여주며, 실험치와 이론치가 비교적 잘 맞고 있음을 알 수 있

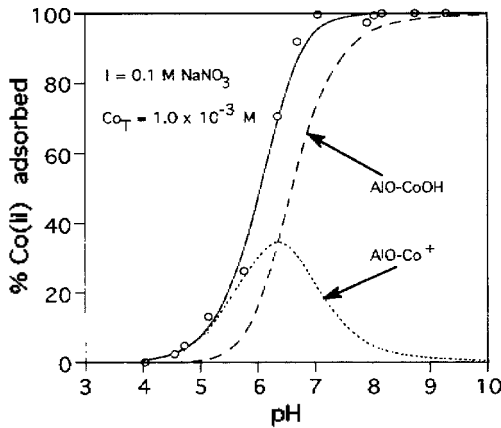


Fig. 6. Surface complexation modeling of Co(II) adsorption on amorphous alumina. The lines and circles represent model calculations and experimental data respectively.

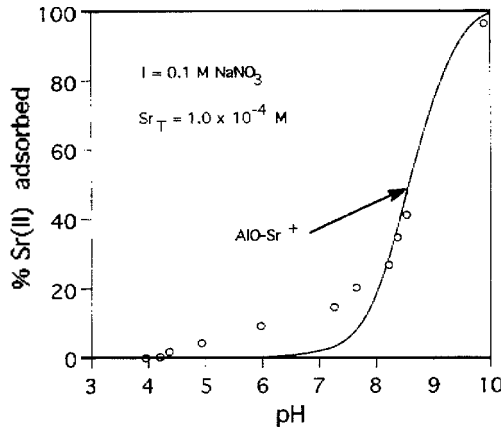


Fig. 7. Surface complexation modeling of Sr(II) adsorption on amorphous alumina. The line and circles represent model calculations and experimental data respectively.

다. Ni(II) 흡착에서와 마찬가지로 Co(II)의 가수분해물 형태의 표면 화학종이 높은 pH(>6.5) 영역에서 주된 표면 화학종이었다. Table 1에서 흡착 모델링 결과 얻은 Co(II) 흡착상수값은 Ni(II) 보다 큰 값인 것으로 보아 흡착세기에서 Co(II) 이온이 더 강함을 알 수 있었다. Fig. 7은 Sr(II) 이온의 농도를 1.0×10^{-4} M로 하여 얻은 Sr(II) 이온의 흡착을 나타낸 것으로서 AIO-Sr⁺는 Sr(II) 이온이 알루미늄의 표면에 있는 OH기와 결합하여 표면착물을 형성하여 흡착된 표면흡착종을 나타낸다. Sr(II)의 경우에는 수용액에서의 가수분해 상수값¹⁸이 다른 27개의 금속이온에 비해 매우 작기 때문에, ≡AIO-MOH 형태의 흡착종이 형성되기 어렵

우리라 예상되며 실제로 모델링 결과도 그렇게 나타났다. Fig. 7에서 알 수 있듯이 높은 pH(>8) 영역에서는 실험치와 이론치가 비교적 잘 맞는 반면에, 낮은 pH 영역에서는 상당한 차이가 있음이 관찰되었다. 알루미늄의 산-알칼리 적정실험¹² 결과로부터 얻은 영전하점(pHpzc)이 7.8인 점을 감안해 볼 때 낮은 pH 영역에서 알루미늄의 표면은 적어도 양전하를 띠고 있거나 중성 상태로 있다. Sr(II)는 Ni(II)나 Co(II)와는 달리 알루미늄 수산화물(AI-OH)와의 결합력이 강하지 못하므로 이러한 낮은 pH 영역에서 Sr(II)가 자유이온 상태로 표면착물을 형성하기가 어려울 것이라 예상된다. 따라서 다른 흡착메카니즘, 예를 들어 알루미늄의 동공속으로 확산¹⁹을 통하여 흡착되지 않나 추측되지만 이에 대한 보다 상세한 연구가 요구된다.

결론

무정형 알루미늄에서의 Ni(II), Co(II), Sr(II), Cs(I)의 흡착 실험 결과, Cs(I)이온은 알루미늄에 흡착하지 않았으며 Co(II)>Ni(II)>Sr(II) 순으로 흡착세기가 감소하는 것으로 관찰되었다. 이러한 흡착실험 결과를 보다 정량적으로 해석하기 위하여 표면착물 모델을 적용하였으며 그 결과 계산된 금속이온의 흡착 상수값도 같은 경향을 나타내었다. Ni(II)와 Co(II) 이온의 흡착에 대해서는 표면착물 모델을 이용하여 이론적으로 설명이 되었으나 Sr(II) 이온의 흡착에 대해서 높은 pH 영역에서는 만족한 결과를 얻었으나 낮은 pH 영역에서는 표면착물 모델로써 설명할 수 없었다. 따라서 이 부분에 대하여는 좀 더 깊은 연구가 필요하다.

본 연구는 과학기술부의 '원자력연구개발 사업'의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

인용문헌

- Haworth, A., *Adv. Colloid Interface Sci.* **1990**, *32*, 43.
- Stumm, W.; Huang, C. P.; Jenkins, S. R., *Croat. Chem. Acta* **1970**, *42*, 223.
- Yates, D. E.; Levins, S.; Healy, T. W., *Chem. Soc. Faraday Trans. I* **1974**, *70*, 1807.
- Davis, J. A.; Leckie, J. O., *J. Colloid Interface Sci.* **1978**, *67*, 90.
- Van Riemsdijk W. H.; De Wit, J. C. M.; Koopal, L. K.;

- Bolt, G. H., *J. Colloid Interface Sci.* **1987**, *116*, 511.
6. Park, Y. J.; Jung, K. H.; Park, K. K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *171*, 205.
7. Park, Y. J.; Jung, K. H.; Park, K. K., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *172*, 447.
8. Benjamin, M. M.; Leckie, J. O., *Environ. Sci. Technol.*, **1982**, *16*, 162.
9. Westall, J. C., *FITEQL, A Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data*. User's Guide Version 1.2; Report no. 82-01; Oregon State University: Corvallis, OR, 1982.
10. Westall, J. C., *FITEQL, A Program for Determination of Chemical Equilibrium Constants from Experimental Data*. Version 2.0; Report no. 82-02; Oregon State University: Corvallis, OR, 1982.
11. Schenck, C. V.; Dillard, J. G.; Murray, J. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1983**, *95*, 398.
12. Park, Y. J.; Suh, M. Y.; Park, K. K.; Kim, W. H., to be published.
13. James, R. O.; Healy, T. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1972**, *40*, 65.
14. Ludwig, C.; Schindler, P. W., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *169*, 284.
15. Zhang, Q.; Xu, Z.; Finch, J. A., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *175*, 61.
16. Katz, L. E.; Hayes, K. F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *170*, 491.
17. Agashe, K. B.; Regalbuto, J. R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1997**, *185*, 174.
18. Bae, C. F.; Mesmer, R. E., *The Hydrolysis of Cations*. Wiley: New York, 1976; p 246 for Ni(II), p 241 for Co(II), and p 103 for Sr(II).
19. Brummer, G. W.; Gerth, J.; Tiller, K. G., *Soil Sci.* **1988**, *39*, 37.
-